# CHEMISCHES ZENTRALBLATT

VOLLSTÄNDIGES REPERTORIUM
FÜR ALLE ZWEIGE DER REINEN UND ANGEWANDTEN CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON DER

DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

VERTRETEN DURCH

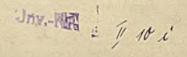
PROF. DR. W. MARCKWALD

REDIGIERT VON

Dr. MAXIMILIAN PFLÜCKE

101. JAHRGANG 1930. II

DRITTES QUARTAL. JULI BIS SEPTEMBER SEITE 1—2096





VERLAG CHEMIE, G. M. B. H., BERLIN 1930

# Chemisches Zentralblatt.

1930 Band II.

Nr. 1.

2. Juli.

## Geschichte der Chemie.

H. Wienhaus, Zum 70. Geburtstag von Prof. Dr. E. Gildemeister. Es werden vor allem die Arbeiten des Jubilars auf dem Gebiete der Terpene, Campher u. äther. Öle, wie auch seine literar. Tätigkeit (Schaffung einer umfassenden Spezialbibliothek für äther. Öle, "Berichte von Schimmel u. Co.") gewürdigt. (Ztsehr. angew. Chem. 43. 301—02. 12/4. 1930.)

F. Foerster, Erich Müller zum 60. Geburtstag. Lebensbild. Würdigung der Verdienste E. MÜLLERS als Forscher u. Lehrer. (Ztschr. Elektrochem. 36. 113—14. März

1930.)

H. Freundlich, I. Traube zum 70. Geburtstag. Lebensbeschreibung u. Würdigung. (Kolloid-Ztschr. 50. 194—96. März 1930.) R. Schmied.

Josef Spek, I. Traube zum 70. Geburtstag. Des Jubilars Verdienste um die Begründung jener die physikal. Chemie anwendenden Richtung in der Biologie (Schöpfer der Haftdrucktheorie) u. bei andern Pionierleistungen werden gefeiert. (Protoplasma 9. Nr. 2. I—IV. März 1930. Heidelberg, Zool. Inst. Univ.)

PFEIFFER.

August Darapsky, Theodor Curtius zum Gedächtnis. Kurze Darst. des Lebensganges u. des wissenschaftlichen Lebenswerkes des am 8/2. 1928 verstorbenen großen Forschers. (Journ. prakt. Chem. [2] 125. 1—22. April 1930.) LINDENBAUM.

T. W. E. D., Archibald Liversidge 1847—1927. Nachruf. (Mit einem Bild.) (Proceed. Roy. Soc., London. Serie A. 126. XII—XIV. 3/3. 1930.) EISENSCHITZ.

J. J. van Laar, 'Richard Lorenz. Nachruf. (Chem. Weekbl. 26. 406—07. 1929. Tavel sur Clarens.)

P. Walden, Berzelius und wir. Ein Gedenkwort zu Berzelius' 150. Geburtstag. Vortrag. Schilderung der Jugend- u. Studentenjahre, Mannes- u. Forscherjahre von Berzelius, seiner literar. Arbeiten u. seines Einflusses auf die Chemie in Deutschland. (Ztschr. angew. Chem. 43. 325—29. 366—70. 3/5. 1930. Rostock.) POETSCH.

P. Walden, Rob. Boyle und der "skeptische Chemiker". Krit. Besprechung des neuerdings in deutscher Übersetzung herausgegebenen Werkes von BOYLE "Der skept. Chemiker" aus dem Jahre 1661, das schon eine verhältnismäßig klare Erkenntnis des schon früher von JUNGIUS eingeführten Elementbegriffs, sowie Vorausahnungen der Isomerie, Strukturänderung, Einheit der Materie usw. enthält, jedoch von geringer Wrkg. auf die physikal. Erkenntnis der Folgezeit blieb. (Ztschr. angew. Chem. 43. 199—200. 1/3. 1930.)

R. K. MÜLLER.

F. Henrich, Aus Justus Liebigs Lehr- und Wanderjahren. (Nach den neuaufgefundenen Briefen aus der Jugendzeit des großen Chemikers.) (Ztschr. angew. Chem. 42. 1173—76. 28/12. 1929. Erlangen.)

KRÜGER.

Henryk Szancer, Apotheker Ignacy Lukasiewicz, der Entdecker der Erdöldestillation und der Petroleumlampe. Schon 1853 erhielt LUKASIEWICZ durch Dest. von Erdöl Petroleum u. konstruierte gemeinsam mit DITMAR eine geeignete Lampe. (Pharmaz. Monatshafte 11 55—56 März 1930 Przemysl.)

Monatshefte 11. 55—56. März 1930. Przemysl.)

C. M. Mc Cay, War Magendie der erste Vitaminforscher? MAGENDIE fütterte Hunde einseitig mit Fett + W. oder Zucker + W. u. fand, daß bei der letzteren Ernährung an den Augen der Tiere Veränderungen eintreten, die heute als Xerophthalmie bezeichnet werden. (Science 71. 315. 21/3. 1930. Cornell Univ., Animal Nutrit. Labor.)

WADEHN.

Vauhe, Christian Friedrich Schönbein, Geschichte und Tragweite der Erfindung der Nitrocellulose. Würdigung der Erfindung der Nitrocellulose durch Chr. Fr. Schönbein. (Nitrocellulose 1. 1—2. März 1930.)

Brauns.

Fritz Netolitzky, Zur Geschichte der ersten Auffindung der Heil- und Gewürzpflanzen. Betrachtungen über die Auffindung u. Anwendung von Heil- u. GewürzXII. 2.

pflanzen in yorgeschichtlicher Zeit. (Heil-Gewürz-Pflanzen 12. 152—60. 12/3. 1930. Czernowitz.)

E. Cattelain, Einführung in das Studium der Elektroanalyse. Die Entw. der Elektroanalyse von 1800 bis zur Ggw. wird unter Anführung zahlreicher Literaturstellen beschrieben. (Journ. Pharmac. Chim. [8] 10. 169—74. 204—13. 1/9. 1929.) HERTER.

E. Cattelain, Geschichte eines Reagenses: die Fehlingsche Lösung. Ausführliche Darst. der Geschichte der Anwendung von alkal. Cu-Lsg. (Trommer) u. von Fehlingscher Lsg. zum Nachweis u. zur Best. der reduzierenden Zucker. (Journ. Pharmac. Chim. [8] 10. 405—13. 449—58. 16/11. 1929.)

HERTER.

F. Dannmeyer und F. Skaupy, Zur Geschichte der Ultraviolettglühlampe (Vitaluxlampe). (Ztschr. techn. Physik 11. 89—90. 1930. Hamburg u. Berlin.) LESZYNSKI.

F. Chemnitius und P. Narr, Zur Geschichte des Poliergoldes. I. u. II. Es werden Rezepte zum Vergolden von Email oder Porzellan aus dem Jahre 1767 u. Anfang u. Mitte des 19. Jahrhunderts mitgeteilt, die das feste Poliergold behandeln, d. h. die Fällung des Goldes in möglichst feiner Form. Die verschiedenen Verf. werden beschrieben, ebenso wie die Herst. des wesentlich billigeren Massivgoldes u. des erst seit der Jahrhundertwende bekannten fl. Poliergoldes, das sich aus festem Poliergold u. Glanzgold zusammensetzt. (Chem.-Ztg. 53. 573—74. 590—91. 1929.) Jung. Edmund O. von Lippmann, Zur Geschichte der Samenbeizung. Als ausgezeichnetes

Edmund O. von Lippmann, Zur Geschichte der Samenbeizung. Als ausgezeichnetes Mittel zum Einbeizen auszusäender Samen hat bereits im 17. Jahrhundert der bekannte Chemiker Glaubers das nach ihm benannte Glaubers alz empfohlen. Natriumsulfat wird mit Kohle geschmolzen, wodurch das Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zum Teil zu Na<sub>2</sub>S reduziert wird, die Schmelze zerkleinert u. mit Branntwein extrahiert. Mit diesem Extrakt wird der Samen gebeizt. (Dtsch. Zuckerind. 55. 556. 17/5. 1930.)

TAEGENER.

Samen gebeizt. (Dtsch. Zuckerind. 55. 556. 17/5. 1930.)

Arthur R. Ling, Die Brauerei als Wissenszweig. Histor. Überblick, wonach die Babylonier bereits 7000 v. Chr. Bier aus Gerste brauten, u. diese Kunst den Ägyptern mitteilten. Entdeckung der Zellenstruktur der Hefezellen durch Leeuwenhoek 1680, die Enzymstudien von Wilstätter u. die wissenschaftliche Durchforschung. der Stärke in den letzten Jahrzehnten u. deren Anwendung auf die Brautechnik. (Chem. News 141. 215—16. 226—27. 11/4. 1930.)

GROSZFELD.

K. Ulrich, Zuckergewinnung im Berliner Tiergarten. Ausführliche kulturhistor. Studie nach amtlichen Quellen des Geh. Staatsarchives Berlin-Dahlem über Anzapfverss. an verschiedenen Ahornarten im Berliner Tiergarten u. in Harbke (Harz), zwecks Gewinnung von Zuckersaft zur Herst. von Zucker. Die Verss. wurden als zwecklos aufgegeben, als Achard den Rübenzucker im großen herzustellen begann. (Dtsch. Zuckerind. 55. 569—76. 17/5. 1930.)

P. Martell, Zur Geschichte des Zündholzes. Als Vorläufer des Zündholzes sind die Anfang des 19. Jahrhunderts aufgekommenen Kali- u. Phosphorfeuerzeuge anzusehen. Das von Chancel 1805 erfundene Feuerzeug bestand aus Hölzehen mit KClO<sub>3</sub>, S. u. Gummi, die durch Eintauchen in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zum Entflammen gebracht wurden. Das erste Phosphorfeuerzeug, vermutlich von Derosne (1816) stammend, enthielt P mit einer trockenen Substanz gemischt u. hatte den Vorteil, daß es sich nur beim Reiben an rauhen Flächen entzündete. Immerhin konnte das Döbereinersche Feuerzeug (1827) noch weite Verbreitung finden u. wurde erst um die Mitte des Jahrhunderts durch die inzwischen verbesserten Zündhölzer verdrängt. Die 1825 von Cooper hergestellten Zündhölzer, die S. u. P in einer M. vereinigt enthielten, ebenso auch die 1828 von Jones in den Handel gebrachten (Papierrollen mit einem Gemisch von KClO<sub>3</sub>, Zucker u. S, in Verb. mit einem mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gefüllten Röhrchen) konnten sich im Gebrauch nicht halten. 1832 brachte Congreve die ersten große Verbreitung findenden Reibstreichhölzer mit einem Kopf aus S, der einen Überzug aus KClO<sub>3</sub> u. Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> besaß. Die ersten Phosphorzündhölzer, die dann viele Jahrzehnte in Gebrauch waren, stellte 1832 der Württemberger Kammerer her. Nach Auffindung des roten P kam 1848 Böttger zur Entdeekung der Sicherheitszündhölzer. 10 Jahre nach der Erfindung Böttgers nahm der sehwed. Industrielle Lundström die Fabrikation der Sicherheitszündhölzer auf. Das sog. schwed. Zündholz ist also eine deutsche Erfindung. (Ztschr. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 25. 105—07. März 1930.) F. Bk.

# A. Allgemeine und physikalische Chemie.

G. v. Hevesy, Die seltenen Erden im Lichte des atomtheoretisch begründeten periodischen Systems. Es wird gezeigt, daß die Unterbringung der seltenen Erden im period.

System im Lichte der neueren Atomtheorien keine Schwierigkeiten macht. (Scientia 47. 245—48. 1/4. 1930. Freiburg, Univ.) KLEMM.

Henry Gilman, Die direkte Synthese optisch-aktiver Verbindungen und eine Erklärung des Ursprungs der ersten optisch-aktiven Verbindung. Mit Hilfe der Wahrscheinlichkeitslehre versucht Vf. die Möglichkeit einer asymm. Synthese zu beweisen u. das Auftreten von opt.-akt. Verbb. in der Natur zu erklären. (Iowa State College Journ. Science 3. 227—30. April 1929.) OSTERTAG.

Andreas Smits, Emanuel Swart und Pieter Bruin, Der Einfluß intensiver Trocknung auf innere Gleichgewichte. V. (Vgl. Smits, C. 1929. I. 1078.) Geschwindigkeitsmessungen über den Dampfdruck von n-Hexan bei verschiedener VersAnordnung (vgl. Smits, de Liefde, Swart u. Claassen, C. 1927. I. 8). — Bei
reinstem, über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknetem N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> zeigt einige Tage nach der Füllung der mit
reinstem, frisch dest. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> beschickte Dampfdruckapp. eine Druckzunahme von einigen
cm Hg, den Vff. auf Spuren HNO<sub>3</sub>, die nach den Gleichungen:

 $4\,\mathrm{HNO_3} + 2\,\mathrm{P_2^2O_5} = 4\,\mathrm{HPO_3} + 2\,\mathrm{N_2O_5}$ :  $2\,\mathrm{N_2O_5} = 2\,\mathrm{N_2O_4} + \mathrm{O_2}$  reagiert, zurückführen; unmittelbar nach dem Evakuieren u. Abschmelzen war der Dampfdruck prakt. n. — Bakers Angaben über die intensive Trocknung von über CaO vorgetrocknetem  $NH_3$  über  $P_2O_5$  konnten bestätigt werden; die Mißerfolge von Tramm (C. 1923. III. 1131) sind auf ungenügende Trocknung des  $NH_2$  oder unvollkommene Ausführung der Füllung zurückzuführen. Der F. von NH3 wurde durch 5-jährige Trocknung über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nicht merklich verändert. (Journ. chem. Soc., London 1929. 2712—23. Dez. Amsterdam, Univ.) KRÜGER.

A. Smits, Innere Gleichgewichte in den festen Phasen. I. (Physikal. Ztschr. 31. 376—82. 15/4. 1930. — C. **1930**. I. 3148.) LORENZ.

P. Niggli, P-T-Diagramme für bestimmte Phasenzahl. Die mineralog. wichtigen Komponentensysteme sind meist entartet u. lassen sich daher vereinfacht behandeln unter Anwendung der Phasenregel u. der Unterss. Schreinemakers über polynäre Systeme. Für eine Reihe von Systemen wird eine Klassifikation nach Phasenzahl u. Zahl der Rk.-Möglichkeiten durchgeführt u. damit alle für ein n-Phasensystem denkbaren Diagrammtypen aufgestellt. (Chemie d. Erde 5. Linck-Festschrift 201 bis 224. 1930. Zürich, Univ.)

Wesley G. Vannoy, Induzierte Reaktionen. Nach einer Übersicht über die Theorien induzierter Rkk. unter besonderer Berücksichtigung der Theorie von Ban-CROFT (C. 1929. II. 2143) berichtet Vf. von einer Unters. der Systeme Chromsäure-Arsenige Säure-Weinsäure (I.) u. Permangansäure-Arsenige Säure-Weinsäure (II.) im Anschluß an die Unterss. von Schilow (Ztschr. physikal. Chem. 42 [1903]. 641). Zwischen Chromsäure u. Weinsäure findet eine autokatalyt. Rk. statt. Ausbeute u. Geschwindigkeit der direkten Oxydation von Na-Tartrat sind abhängig von Temp., Zeit, Säurekonz. u. Stärke des Oxydationsmittels. Der Grenzwert für den Induktionsfaktor ist 4, während Schilow (l. c.) 2,8 gefunden hatte. Hiernach kann die Rk. (I.) entweder als Fall II nach BANCROFT (l. c.) mit Cr2O5 als Aktor oder als Fall IV. (Komplexbldg, zwischen Induktor u. Acceptor) gedeutet werden. Der Induktionsfaktor der Rk. (II.) steigt mit der Konz. des Tartrats u. der gel. Säure. Oberhalb des Wertes 3 konnte er nicht mehr bestimmt werden, wegen der zu großen direkten Oxydation in konz. Lsgg. Arsenige Säure ist in mit Weinsäure eingesäuerten Lsgg. leichter l. als in W., was auf eine Komplexbldg. zwischen Arseniger Säure u. undissoziiertem Na-Tartrat hinweist. Hiernach scheint es sich um Fall IV. nach BANCROFT zu handeln, obwohl Fall II. auch möglich bleibt. (Journ. physical Chem. 33. 1593—1624. Okt. 1929. Cornell Univ.) LESZYNSKI.

V. Kohlschütter, Topochemische Reaktionen. Vortrag. An Hand von Beispielen [elektrolyt. Metallabscheidung, Bldg. von graphit. C (vgl. Ztschr. anorgan. allg. Chem. 105 [1918]. 35. 121) u. seine Umwandlung in Graphitsäure, Rkk. einiger bas. Cu-Salze, Esterifizierung der Cellulose u. a.] wird der Begriff der "topochem." Rk. erläutert u. abgegrenzt. Charakterist. für die topochem. Rk. im Gegensatz zur "Raum"-Rk., die sich homogen in einer Fl.- oder Gasphase bei voller Bewegungsfreiheit der Rk.-Teilnehmer abspielt, ist die Lokalisierung der Rk. ("Orts"-Rk.), der Einfluß des Rk.-Ortes auf den chem. Vorgang u. die Gestaltung des Prod., allgemein die chem. Auswrkg. krystalliner Kraftfelder. Die "permutoiden" Rkk. (FREUNDLICH) bilden einen Spezialfall (Idealfall), der vorliegt, wenn eine Rk. durch die Gitteranordnung des sich umwandelnden Stoffes entscheidend gelenkt wird; die Formerhaltung sollte nicht als maßgebendes Merkmal einer permutoiden Rk. betrachtet werden. — Aus festem bas.

Cu-Nitrat bzw. bas. Cu-Sulfat wird durch Behandlung mit NaOH ein Cu(OH)<sub>2</sub> mit gleichem, vielleicht nur annähernd gleichem Gitter, aber mit verschiedener Ausdehnung u. Aggregation der einheitlichen Verbände erhalten, was als Auswrkg. der speziellen topochem. Bedingungen angeschen werden muß, die mit der Natur des festen Ausgangskörpers gegeben sind. Auf andere Weise, sowohl im Raum aus Cu-Salzlsg., als auch topochem., z. B. durch Umsetzung von krystallisiertem Schömit mit NaOH gewonnene Formen von Cu(OH)<sub>2</sub> zeigen im Grad u. in der Art der Ordnung Unterschiede unter sich u. gegenüber denen aus den bas. Salzen. Röntgendiagramme von bas. Cu-Chlorid, -Bromid, -Sulfat, -Nitrat, -Nitrit, -Carbonat u. verschiedenen Cu(OH)<sub>2</sub>-Präparaten im Original. Die Cu(OH)<sub>2</sub>-Bidg. ist im Zusammenhang mit der chem. Konst. des Ausgangskörpers zu betrachten. Den Aquosalzen (z. B. Schönit) entsprechen Koordinationsgitter, den bas. Cu-Salzen ("Hexolsalzen") wahrscheinlich Schichtengitter (vgl. Hund, C. 1926. I. 1101); die topochem. Umsetzung spielt sich daher bei ersteren im koordinativ gleichmäßig gebauten Raume, bei letzteren in geschichteten Ebenen ab. (Helv. chim. Acta 12. 512—29. 1929. Basel, Univ.)

Wilfred Devonshire Spencer und Bryan Topley, Chemische Kinetik des Systems  $Ag_2CO_3 = Ag_2O + CO_2$ . (Vgl. Topley u. Hume, C. 1928. II. 1738.) Die Kinetik der Rk.  $Ag_2CO_3 = Ag_2O + CO_2$  wird an verschiedenen Präparaten von  $Ag_2CO_3$ , bei verschiedener Temp. u. mit verschiedener W.-Dampfkonz. im Rk.-Gefäß untersucht. Im allgemeinen tritt eine geringfügige Induktionsperiode auf mit anschließender glatter Kurve, deren Anstieg erst allmählich u. dann gegen Ende der Rk. rascher abnimmt. Die Kurven können roh in zwei Gruppe geteilt werden, "n." Kurven, deren

Form mit der theoret. Gleichung  $v/r=\{1-\sqrt{1-\alpha}\}/t\ (\alpha\ zur\ Zeit\ t\ zers.$  Bruchteil, v lineare Fortpflanzungsgeschwindigkeit, der Rk., r Teilchenradius) übereinstimmt, u. "anomale", bei denen die Geschwindigkeit viel rascher abfällt. Die Zers.-Verzögerung bei letzteren kann durch Ggw. einer genügenden W.-Dampfkonz. verringert oder verhindert werden, wobei die minimale Konz. vom Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Prāparat abhängt u. mit der Zers.-Temp. steigt. Die Zers.-Geschwindigkeit ist schr empfindlich gegen die Ggw. von CO<sub>2</sub>. Zers. u. Wiedervereinigung werden durch W. in verschiedener Weise beeinflußt; die zur Erreichung maximaler Zers.-Geschwindigkeit erforderliche W.-Dampfkonz. nimmt mit der Ag<sub>2</sub>O-Menge zu. Verschiedene Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Präparate verhalten sich beträchtlich verschieden. Mathemat. Behandlung der Rk. als Grenze lächenrk. an der Grenze Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Ag<sub>2</sub>O. Der Temp.-Koeffizient der Zers.-Geschwindigkeit wird für verschiedene Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Präparate bestimmt u. für die empir. Größe  $A=-1,98\ d\ln(v/r)/d\ (1/T)$  Werte zwischen 22 500 u. 23 400 gefunden. (Journ. chem. Soc., London 1929. 2633—50. Nov. London, Univ.)

K. M. Watson und O. L. Kowalke, Temperaturänderungen bei der Bildung von Lösungen. Zur Berechnung der Temp. bei adiabat. Lsg. fester Stoffe stellen Vff. folgende vereinfachte Gleichung (1) auf:  $dt = (-\Delta H/c_p) dc$  [t Temp. der Lsg.,  $\Delta$  H differentiale Lösungswärme,  $c_p$  spezif. Wärmekapazität der Lsg., c Ausgangskonz. der Lsg.]. Zwischen der Temp. an der Grenzfläche des gel. Stoffes mit der Fl.  $t_i$  u. der dort herrschenden Konz.  $c_i$  besteht dann folgende Beziehung: 2a)  $t_i = t - (\Delta H k/h) (c_i - c)$  [k Löslichkeitskoeffizient pro Einheit der Grenzfläche, k Wärmeübergangskoeffizient des Grenzflächenfilms] bzw. 2b)  $t_i = t - (\Delta H_a k/h) (c_i - c)$  [ $\Delta H_a$  arithmet. Mittel der differentialen Lösungswärme des gel. Stoffes bei den Konzz.  $c_i$  u. c]. Es wird am Beispiel der Lsg. von Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·10 H<sub>2</sub>O die Berechnung der differentialen Lösungswärme aus den thermochem. Daten, ferner der Änderung der differentialen Lösungswärme mit der Temp. u. der Änderung der spezif. Wärme von Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsgg. gezeigt. Vf. gibt Diagramme der Lösungswärme einmolarer Lsgg., der scheinbaren relativen molaren Wärmeinhalte der Lsgg., der Wärmekapazitäten von Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsgg. bei 18°, der Änderungen der Wärmekapazität bei Lsg. von 1 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in einer unendlichen Menge Lsg. der Konz. c. Durch graph. Integration der Gleichung 1 läßt sich die bei der adiabat. Lsg. sich einstellende Temp. berechnen. Auf Grund von Diagrammen, die die differentiale Lösungswärme von Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. die Änderung von  $\Delta H/c_p$  bei der Bldg. von Lsgg. aus anhydr. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. reinem W. in Abhängigkeit von der Konz. darstellen, wird graph. die Lösungstemp. für anhydr. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·10 H<sub>2</sub>O u. W. wird bei 20° experimentell in der Größenordnung von 1,5° für ruhende Krystalle u. ca. 1° bei Bewegung der Krystalle mit einer Geschwindigkeit von etwa

15 m/Min. gefunden. Für manche Berechnungen dürfte die unter Vernachlässigung der Grenzflächentemp.-Differenz erhaltene Genauigkeit genügen. (Ind. engin. Chem. 22. 370—76. April 1930. Madison [Wis.], Univ.)

R. K. MÜLLER.

E. N. Gapon, Zur Theorie der übersättigten Salzlösungen. Vf. unterscheidet drei Arten von übersätt. Lsgg.: 1. die stabilen Lsgg. — d. h. solche, in denen die eingeimpften Keime wachsen, jedoch nicht imstande sind, die Bldg. neuer Keime hervorzurufen (Krystallisation); 2. die metastabilen Lsgg. — d. h. solche, in denen die Keime manchmal neue Krystallisationszentren erzeugen (Krystallisation oder Abscheidung), u. 3. die labilen Lsgg., in welchen die Einführung von Keimen stets mit der Bldg. neuer Krystallisationszentren verbunden ist (Abscheidung). Es gibt also zwei Grenzen, an denen sich die Eigg. der übersätt. Lsgg. sprunghaft ändern: die stabile u. metastabile Grenze. Das Verhältnis der Salzmenge, die zur metastabilen Übersättigung erforderlich ist, zu derjenigen, bei welcher stabile Übersättigung vorliegt, ist nach Vf. für alle untersuchten Stoffe ungefähr gleich (annähernd 4,7). Untersucht wurden: K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, NaOC<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O u. C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2 H<sub>2</sub>O bei O u. 25°. (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 61. 1721—27. 1929. Charkow, Chem. Labor. d. Inst. f. Volksbild.)

E. N. Gapon, Über die Induktionsperiode bei der Abscheidung von Salzen aus übersättigten Lösungen. Die Beziehung zwischen der Dauer der Induktionsperiode I bei der Bldg. der festen Phase, der Konz. der übersätt. Lsg. C u. der Rk.-Ordnung n kann durch die Gleichung I C<sup>n-1</sup> = konst. wiedergegeben werden. Diese Gleichung wurde bei der Bldg. der festen Phase 1. bei der doppelten Umsetzung (Bldg. von malonu. schwefelsaurem Ba), 2. bei der freiwilligen Krystallisation (Na- u. NH<sub>4</sub>-Oxalat u. Na-Trinitrophenolat), 3. bei der katalyt. Abscheidung (NH<sub>4</sub>- u. Na-Oxalat, Kaliumbichromat, Kaliumsulfat, Bariumacetat u. Na-Trinitrophenolat) geprüft u. bestätigt. Die aus den Konstanten der Induktionsperiode errechnete Aktivierungsenergie ist kleiner als die aus den Messungen der Krystallisationsgeschwindigkeit erhaltene. (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 61. 1730—41. 1929. Charkow, Chem. Lab. d. Inst. f. Volksbild.)

Jean Thibaud und F. Dupré La Tour, Untersuchung des Polymorphismus von Krystallen und Orientierungen der Fettsäuren als Funktion der Temperatur. (Vgl. Thibaud, C. 1927. II. 2146.) "Orientiert" man eine Fettsäure durch Ausbreiten einer mikrokrystallin. Schicht auf einer Glas- oder Metalloberfläche, so können verschiedene Krystallgittertypen entstehen (A, B, C), die durch ihre röntgenographbestimmbare Raumverteilung charakterisiert sind. Bei den gesätt. Fettsäuren erhält man je nach der Temp. die beiden gut definierten u. stabilen Formen B u. C, die dritte Form A kommt nur selten vor. Die Form B kann durch Temp. Erhöhung in die Form C umgewandelt werden; der Vorgang ist irreversibel, die Umwandlung von C in B gelingt nicht, auch wenn man den C-Krystall mehrere Stdn. lang der Temp. der fl. Luft aussetzt. Die Übergangstemp. ist verschieden, je nachdem es sich um die Umwandlung eines echten Krystalls oder einer krystallin. Orientierung handelt; beide Arten der Übergangstempp. ändern sich von einer Säure zur anderen. Die Kurve der Umwandlungspunkte der Orientierungen entspricht der Schmelzpunktskurve, während die Kurve der Krystallumwandlungspunkte mit steigendem Atomgewicht der Säuren einem konstanten Wert zustrebt. (Compt. rend. Acad. Soienees 190. 945—47. 14/4. 1930.)

Soiences 190. 945—47. 14/4. 1930.)

Kanekoto Fujii, Über die Zerstreuung der Mikrokrystalle in abgerissenem Draht von Aluminiumeinkrystall. Der Vf. zerreißt Drähte aus Al-Einkrystallen u. bestimmt dann die Orientierung der Gitterbruchstücke in bezug auf den ursprünglichen Mutterkrystall. Dabei findet er, daß die Mikrokrystalle sich mit geringer Streuung um eine gemeinsame Faserachse anordnen. Die Dehnung des Drahtes betiägt an der Zerreißstelle 120—130%; hier beträgt die Rotation der Mikrokrystalle um die Faserachse in bezug auf ihre ursprüngliche Lage 95%. An anderen Stellen des Drahtes, die weniger gedehnt sind, ist die Rotation der Mikrokrystalle entsprechend geringer. Die Einzelergebnisse sind im Original nachzusehen. (Memoirs Coll. Science, Kyoto Imp. Univ. Serie A 13. 101—08. März 1930.)

Kenzo Tanaka, Die Rekrystallisation von Aluminium. 1. Mitt. (Vgl. Tanaka, C. 1928. II. 2322; Burgers u. Basart, C. 1929. I. 2916.) Der Vf. zieht Einkrystallstäbe (Querschnitt  $2.5 \times 0.09$  cm, Länge 5-8 cm) aus Handels-Al, deren Orientierung er auf röntgenograph. Wege bestimmt, um  $10^{0}/_{0}$ , glüht dann aus u. bestimmt die Orientierung der durch Rekrystallisation erhaltenen kleinen Al-Krystalle in bezug auf die

Orien

Orientierung des Mutterkrystalls. Er findet, daß diese durch Rekrystallisation erhaltenen Krystalle sich mit ziemlicher Streuung in eine in bezug auf den Mutterkrystall gesetzmäßige Lage einordnen u. zwar sind sie nach verschiedenen Zwillingsgesetzen angeordnet, die der Vf. mit Hilfe der krystallometr. Kugel auf röntgenograph. Wege (C. 1928. I. 149) ermittelt. — In bezug auf die ursprüngliche Orientierung des Mutterkrystalls verschiedene Zugrichtungen üben auf die Lage der durch Rekrystallisation erhaltenen Krystalle keinen großen Einfluß aus; ebenso ist die Orientierung der durch die Beanspruchung erhaltenen Gitterbruchstücke von keinem Einfluß auf die Lage der Krystalle nach der Rekrystallisation. (Memoirs Coll. Science, Kyoto Imp. Univ. Serie A 13. 117—25. Marz 1930.)

J. H. Dillon, Eine Methode zur Erzeugung von Einkrystallen niedrig schmelzender Metalle im Vakuum. Vf. beschreibt eine Methode zur Entgasung von leicht schmelzenden Metallen, wie z. B. Cd u. Zn, in einer schaukelbaren Hochvakuumapparatur aus Pyrexglas, wobei durch das Bewegen des geschmolzenen Metalls der Entgasungsprozeß bedeutend beschleunigt wird. Der Glasteil der Hochvakuumapparatur, in dem sich das Metall nach dem Entgasungsprozeß befindet, wird dann abgeschmolzen u. nach der Methode von Bridgman zur Bldg. von Einkrystallen mit bestimmter Geschwindigkeit u. bei bestimmter Temp. durch einen elektr. Ofen geschickt. Der Vorteil des Verf. besteht darin, daß die Einkrystalle absol. gasfrei erhalten werden. (Rev. scient. Instruments 1. 36—38. Jan. 1930. Wisconsin, Univ., Lab. of Physics.)

Takeo Fujiwara, Die Anordnung der Mikrokrystalle in gebogenen Wolfram- und Molybdän-Drähten. (Vgl. C. 1929. II. 1342.) Der Vf. biegt W-Einkrystalldrähte von 0,07 mm Dicke um Dorne mit abnehmendem Durchmesser (bis zu 1,1 mm); ebenso verfährt er mit einem k. gezogenen, unausgeglühten Mo-Draht von 0,08 mm Durchmesser; der Durchmesser des kleinsten Dornes ist in diesem Fall 1,0 mm. Die Einw. einer Biegung auf den Krystallbau der Drähte ermittelt der Vf. durch zwei nach jeder Biegung ausgeführte Röntgenaufnahmen, die eine in Richtung der Biegungsachse, die andere in Richtung des Radius. Der Vf. findet, daß durch die Biegungen das Gitter des Einkrystalls in kleine Einzelgitter aufgespalten wird, die faserartig so gebogen sind, daß die Faserachse parallel der Biegungsachse ist; ihre Orientierung ändert sich kontinuierlich u. gesetzmäßig von einer Stelle des Drahtes zur anderen in Abhängigkeit von dem Grad der Biegung. — Die Verss. an dem k. gezogenen u. unausgeglühten Mo-Draht ergaben, daß die durch das Ziehen entstandene gemeinsame Faserrichtung der Einzelkrystalle während des Biegens erhalten bleibt. (Memoirs Coll. Science, Kyoto Imp. Univ. Serie A 13. 109-15. März 1930. Japan, Kawasaki, Kanagawa-ken, Research Lab., Tokyo Electric Co.) FABER.

Takeo Fujiwara, Als Niederschlag erhaltene Wolframkrystalle. Der Vf. stellt nach dem Verf. von Alterthum (C. 1924. II. 929) W-Krystalle her; dann benutzt er die erhaltenen Krystalle, um auch auf ihnen W sich abscheiden zu lassen. Mittels goniometr. Messungen u. Röntgenaufnahmen bestimmt ei dann die Einheitlichkeit u. Lage der Krystalle in bezug auf den Aufwachskrystall. Das W. scheidet sich in Rhombendodekaedern ab, die häufig trigonal-prismat. verzerrt sind. Aussehen der einzelnen Formen u. Flächen werden beschrieben. Auf Einkrystallen wächst der neue Krystall orientiert auf u. zwar so, daß beide Gitter in Lage u. Richtung übereinstimmen. (Memoirs Coll. Science, Kyoto Imp. Univ. Serie A 13. 149—61. März 1930. Japan, Kawasaki, Kanagawaken, Research Lab., Tokyo Electric Co.)

A. E. van Arkel en J. H. de Boer, Chemische binding als electrostatisch verschijnsel. Amsterdam: D. B. Centen 1930. (VII, 315 S.) 8°. fl. 6.50; geb. fl. 7.50.

Karl Jellinek, Lehrbuch der physikalischen Chemie. 5 Bde. Lfg. 8 < = Bd. 3. Bogen 22 bis 41>. (S. 337—656). Stuttgart: F. Enke 1930. gr. 8°. Subskr.-Pr. M. 30.—.

#### A1. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

N. Bohr, Die Atomtheorie und die Prinzipien der Naturbeschreibung. (Naturwiss. 18. 73—78. 24/1. 1930. Kopenhagen.)

Leopold Infeld, Kausalgesetz und Quantenmechanik. II. (I. vgl. C. 1929. II. 2747.) (Ztschr. Physik 61. 703—11. 24/4. 1930. Lwow, Inst. f. theoret. Physik d. Univ.)

LESZYNSKI.

Meghnad Saha und Ramesh Chandra Majumdar, Über neue Methoden in der statistischen Mechanik. (Philos. Magazine [7] 9. 584—89. April 1930. Allahabad, Univ.)

EISENSCHITZ.

Philipp Frank und Walter Glaser, Die statistische Mechanik Boltzmanns als Näherung der Wellenmechanik. (Vgl. C. 1929. II. 1504.) (Ztschr. Physik 61. 640—43. 24/4. 1930. Prag, Inst. f. theoret. Physik d. Dtsch. Univ.) Leszynski.

M. Wolfke, Bemerkung zu "Statistische Deutung zur Einsteinschen Ableitung des Planckschen Gesetzes" von R. C. Majumdar und D. S. Kothari. (Vgl. Majumdar u. Kothari, C. 1930. I. 2353.) Bemerkungen zur geschichtlichen Entw. des Begriffes der "Quantenmoleküle". (Ztschr. Physik 61. 725—26. 24/4. 1930. Warschau, Physikal. Inst. d. Techn. Hochschule.)

K. C. Kar, Über eine weitere Ausdehnung der Kar-Mukherjeeschen verallgemeinerten Statistik. (Vgl. C. 1930. I. 3149.) (Ztschr. Physik 61. 675—80. 24/4. 1930. Calcutta, Physical Lab., Presid. Coll.)

LESZYNSKI.

E. C. Kemble und E. L. Hill, Die allgemeinen Prinzipien der Quantenmechanik. II. Teil. (I. vgl. C. 1930. I. 324.) Zusammenfassender Bericht über Wechselwrkg. von Strahlung u. Materie, Matrizenrechnung u. quantenmechan. Transformationstheoric. (Rev. mod. phys. 2. 1—59. Jan. 1930. Harvard Univ.)

EISENSCHITZ.

Walter Glaser, Korrespondenzprinzip und Schrödingersche Wellenfunktion. (Ztschr. Physik 61. 644—54. 24/4. 1930. Prag, Inst. f. theoret. Physik d. Dtsch. Univ.) Lesz.

E. Rupp, Über das innere Gitterpotential von natürlichem und gelbem Natriumchlorid. Natürliches NaCl, das ein Ionenleiter ist, wird im gelbverfärbten Zustand ein Elektronenleiter durch lichtelektr. Elfekt. Elektronenbeugung an gelbem NaCl gibt Maxima, die gegenüber denen an unverfärbtem NaCl zu kleineren Voltgeschwindigkeiten verschoben sind. Dem entspricht ein größeres Gitterpotential. Das Größerwerden des inneren Potentials mit zunehmender Verfärbung wird mit der Elektronenbeweglichkeit in gelbem NaCl in Verb. gebracht. (Ztschr. Physik 61. 587—92. 24/4. 1930. AEG.-Forsch.-Inst. Berlin.)

V. A. Bailey, Das Verhalten von Elektronen in Magnetfeldern. Vf. erörtert die Methoden zur Best. der Geschwindigkeit von Elektronen in Gasen unter dem Einfluß eines elektr. Feldes. Die an  $H_2$  erhaltenen Werte werden mitgeteilt. (Philos. Magazine [7] 9. 560—67. April 1930. Sydney, Univ.)

V. A. Bailey, Das Verhalten von Elektronen in Magnetfeldern. (Vgl. vorst. Ref.) Es werden noch weitere Methoden zur Best. der Elektronengeschwindigkeit angegeben. (Philos. Magazine [7] 9. 625—28. April 1930. Sydney, Univ.) EISENSCHITZ.

J. Dorfman, Das magnetische Moment des Atomkerns. Es wird gezeigt, daß das magnet. Moment der Atome, deren Kern 2, 3, 4, 5, 6, 7 Elektronen enthält, nicht mehr beträgt als <sup>1</sup>/<sub>10</sub> des Bohrschen Magneton; das bedeutet, daß das Moment des rotierenden Elektrons im Kern nicht zur Wrkg. kommt. Dieser Schluß steht im Einklang mit den spektroskop. Ergebnissen. Man kann annehmen, daß die Momente der rotierenden Elektronen im Kern irgendwie kompensiert werden, z. B. durch magnet. Kräfte entsprechend der Theorie von Frenkel (vgl. C. 1928. II. 2431). Diese Annahme erscheint Vf. als die wahrscheinlichste der verschiedenen Erklärungsmöglichkeiten. (Compt. rend. Acad. Sciences 190, 924—25, 14/4, 1930.) Wresch.

Guido Beck, Zur Systematik der Isotopen. III. (II. vgl. C. 1928. I. 2342.) Es wird der Vers. gemacht, das Verh. der Kernelektronen beim Aufbau des Isotopensystems auf Grund des Pauliprinzips u. des Elektronenspins etwas genauer zu beschreiben. Es ergibt sich, daß die Multiplizität der Elektronenterme im Kern durch die DIRACschen Kugelfunktionen richtig beschrieben wird. (Ztschr. Physik 61. 615—18. 24/4. 1930. Leipzig, Inst. f. theoret. Physik d. Univ.)

24/4. 1930. Leipzig, Inst. f. theoret. Physik d. Univ.)

Rudolf Brill, Intensitätsmessungen der diffusen Röntgenstrahlung bei gestörten KCl-Krystallen. Es wird eine Apparatur zu Intensitätsmessungen von Röntgenstrahlen mittels des Geigerschen Spitzenzählers beschrieben. Die damit an KCl ausgeführten Messungen ergeben eine Zunahme der Intensität der diffus gestreuten Strahlung bei der Deformation der Krystalle. Dabei zeigt die Streustrahlung keine Winkelabhängigkeit. (Ztschr. Physik 61. 454—57. 15/4. 1930. Ludwigshafen a. Rh., Forschungslab. Oppau der I. G. Farbenindustrie A.-G.)

Faber.

J. Hengstenberg und H. Mark, Röntgenographische Intensitätsmessungen an gestörten Gittern. Die quantitative Messung der von Krystallen gestreuten Röntgenintensitäten ist in den letzten Jahren zum wichtigen Hilfsmittel der Strukturforschung geworden; die Braggsehe Schule hat komplizierte Krystallstrukturen mit ihrer Hilfe bestimmt; Hengstenberg hat damit die durch elektr. Polarisation entstandene Ionenverschiebungen nachgewiesen (C. 1930. I. 482). Die Vff. versuchen nunmehr,

die Intensitäten zum Nachweis geringer Änderungen im Gitter zu verwenden. — Eine Beanspruchung eines Krystalls unterhalb der Elastizitätsgrenze verursacht eine Verbreiterung der Interferenzlinien. Die unter Gleitung erfolgende plast. Deformation eines Krystallgitters führt zu einer Herabsetzung der absoluten Interferenzintensitäten, zu einer Änderung der Intensitätsverhältnisse u. zu einer Erhöhung der diffusen Streustrahlung (vgl. vorst. Ref.); ob auch eine Linienverbreiterung auftritt, hängt davon ab, wieweit die elast. verspannten Bereiche sich durch Gleitung entlasten konnten. Als eine weitere mögliche Gitterstörung kommt das völlig ungeordnete Herausrücken einer gewissen Anzahl von Atomen aus der Gleichgewichtslage in Betracht; als deren Wrkg. hat man eine Abnahme der absoluten Interferenzintensitäten, eine Veränderung der Intensitätsverhältnisse des Diagramms u. eine Zunahme der Streustrahlung zu erwarten. - Die Vff. haben früher gezeigt, daß die beim Kaltbearbeiten von Metallen auftretenden Gitterstörungen die Intensitäten der hohen Ordnungen stärker schwächen als die der niederen (C. 1929. II. 790). Nun verfolgen sie an Duraluminium den Vorgütungsvorgang zeitlich u. finden mit zunehmender Alterung eine deutliche Intensitätsabnahme der höher indizierten Flächen. — Mit Hilfe des Ionisationsspektrometers — die Vers.-Anordnung ist im Original nachzulesen — werden die Intensitäten der Würfelfläche von KCl während des Deformationsvorganges in Abhängigkeit von der plast. Deformation gemessen. Das bei den Flächen (200) u. (400) beobachtete Ansteigen der Intensität wird durch die infolge der Deformation größer werdenden Verwerfungen der Gitterblöcke des Krystalls erklärt (größere Streuung der Gitterblöcke des Mosaikkrystalls um eine Mittellage, demgemäß Verkleinerung des sekundaren Absorptionskoeffizienten). Die Intensitätsabnahme der höheren Ordnungen (600), (800) u. (1000) ist auf Gitterstörungen zurückzuführen u. kann wie diese durch Tempern wieder rückgängig gemacht werden. Aus Linienbreitenmessungen u. opt. Unterss. ergibt sich, daß die Störungen auf die Gleitflächen lokalisiert sind. Unter plausiblen Annahmen über Richtung u. Verteilungsgesetz der Störungen errechnet sich aus den experimentellen Daten bei  $3.6^{\circ}/_{0}$  Kompression die Anzahl der verschobenen Atome zu  $2.25^{\circ}/_{0}$  mit einer Maximalverschiebung des einzelnen Atoms von ½ des Atomabstandes in der Gleitrichtung. (Ztsehr. Physik 61. 435—53. 15/4. 1930. Ludwigshafen, Hauptlab. d. I. G. Farbenindustric A.-G.) FABER.

J. Brentano, Präzisionsmessungen der Röntgenreflexionen von Krystallpulvern. (Vgl. C. 1929. II. 254.) Die Methoden der eigenen Messungen der Krystallstruktur von CdO u. der von Fuller (C. 1930. I. 1428) werden verglichen u. die Brauchbarkeit der crhaltenen Interferenzen als Wellenlängenstandard erörtert. (Philos. Magazine [7] 9. 525—28. März 1930. Paris.)

A. Ferrari und C. Colla, Über die Krystallstruktur der neutralen Carbonate von Kobalt und Nickel. Nach Sénarmont durch Behandlung einer CoCl<sub>2</sub>-Lsg. mit einer CO<sub>2</sub>-gesätt. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. in geschlossenem Rohr bei 140° gewonnenes CoCO<sub>3</sub> besitzt rhomboedr. Struktur, "Calcit"-Typus; Dimensionen der Elementarzelle mit 4 Moll:  $\alpha = 103° 22'$ ;  $a = 5,91 \pm 0,005$  Å; D. berechnet 4,24. — Neutrales Ni-Carbonat ließ sich nicht in entsprechender Weise herstellen. Durch 18-std. Erhitzen von gefälltem CaCO<sub>3</sub> mit NiCl<sub>2</sub> auf 150° wurde nur eine teilweise Substitution erhalten, u. das Prod. zeigte nicht das NiCO<sub>3</sub>-Gitter. 2-tägige Behandlung von NaHCO<sub>3</sub> mit Ni-Salz u. festem CO<sub>2</sub> in der Berthelotschen Bombe im Wasserbad lieferte ein Prod. mit fast theoret. Verhältnis Ni/CO<sub>2</sub>, das aber nach der Debye-Methode keine Linien gab; die nach dem Erhitzen mit NaHCO<sub>3</sub>-Lsg. auf 120° erscheinenden Linien sind nicht diejenigen von NiCO<sub>3</sub>. (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [6] 10. 594—98. 1/12. 1929. Mailand, Univ.)

Walter M. H. Schulze, Die durchdringende Strahlung in der Atmosphäre. Überblick über die Komponenten der durchdringenden Strahlen der Atmosphäre u. Hinweis auf ihre biolog. Bedeutung. (Strahlentherapie 36. 270—98. 16/4. 1930. Neue Mühle-Königswusterhausen.)

G. Hoffmann und W. S. Pforte, Zur Struktur der Ultrastrahlung. Verss. mit einer Zwillingsapparatur zeigen, daß die gemessene Schwankungsgröße der Ultrastrahlung (Hoffmann u. Lindholm, Gerlands Beitr. z. Geophysik 20 [1928]. 12) als eine spezif. Struktureig. gedeutet werden muß. (Physikal. Ztschr. 31. 347—48. 15/4. 1930. Halle, Physikal. Inst. Vortrag.)

C. Hawley Cartwright, Schwarze Körper im äußersten Ultrarot. Das Absorptionsvermögen folgender Substanzen bei Wellenlängen  $<5~\mu$  u.  $>50~\mu$  wird bestimmt: Bleiglätte, gemahlenes u. gepulvertes Glas, Bleiweiß, Bleiweißlack, roter Phosphor, SrSO<sub>4</sub>,

Mg(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, PbSO<sub>4</sub>, CuS, CuO, Ag<sub>2</sub>S, CuSO<sub>4</sub>-Krystalle, Material des Auerstrumpfes, Platinschwarz, Zucker-Traubensäunegemisch, Talkum, Wasserglas, Tellur, Indientinte, Lack, Ricinusöl, Glycerin, Terpentin. Heiβes Glas erweist sich als brauchbare Strahlungsquelle für langwelliges Ultrarot. (Physical Rev. [2] 35. 415—20. 15/2. 1930. Pasadena, California Inst.)

Franz Skaupy und Gerhard Liebmann, Korngröße und Strahlungseigenschaften nichtmetallischer Körper. Vff. betrachten den Einfluß der Korngröße auf die Strahlungseigg. nichtmetall. Körper, die als Einkrystall oder Glas durchsichtig sind. Beim Übergang vom Einkrystall zu gleichdicken Körpern mit immer feiner werdendem Korn nimmt das Reflexions- u. das Absorptionsvermögen auf Kosten der Durchlässigkeit, die mit weiter sinkender Korngröße schließlich Null wird, dauernd zu. Das Absorptionsvermögen nimmt nicht beliebig zu, sondern erreicht bei irgendeiner Korngröße ein Maximum, weil das Licht infolge der zahlreicher werdenden Korngrenzen bereits nach Durchlaufen eines kleinen Weges vollkommen reflektiert ist. Der Maximalwert des Absorptionsvermögens für eine bestimmte Wellenlänge wird um so größer sein, je größer der Absolutwert der Absorption des homogenen Körpers ist; die Lage des Maximums dürfte von letzterem unabhängig sein, hängt aber jedenfalls vom Brechungsindex ab. — Bei Wellenlängenbereichen, die verschieden stark von einer Substanz absorbiert werden, wird sich der Einfluß der abnehmenden Korngröße darin äußern, daß polykrystallines Material weniger selektiv absorbiert als der Einkrystall; bei weiter sinkender Korngröße wird die Absorption wieder sinken, die Absorption also wieder selektiver werden. — Das gleiche wie für das Absorptionsvermögen gilt auch für das Emissionsvermögen des Temp.-Strahlers. Polykrystalline Körper strahlen stärker als Einkrystalle u. bei gefärbten Substanzen ist die Selektivität des Polykrystalls geringer als die der Einkrystalls. Bei Korngrößen unter  $1 \mu$  ist zusammen mit dem Absinken der Absorption eine Verringerung des Emissionsvermögens zu erwarten. — Die Bedeutung dieser Ergebnisse für die Beleuchtungstechnik wird besprochen. (Physikal. Ztschr. 31. 373-74. 15/4. 1930.)

Max Knoll und Bodo von Borries, Außenaufnahme schneller Kathodenstrahloszillogramme durch Lenardfenster. Vff. berichten über eine verbesserte Konstruktion eines Kathodenstrahloszillographen, der Aufnahmen auf einem Film außerhalb des Vakuums ermöglicht. Die Elektronen treten durch ein LENARD-Fenster aus 7  $\mu$  starkem Aluminium ins Freie. Das Traggerüst aus Stahlband u. einem Netz aus Phosphorbronze gibt keine störende Schattenwrkg. Mit einem solchen App. können Vorgänge von  $10^{-7}$  sec. Dauer deutlich erkannt werden. (Ztschr. techn. Physik 11. 111—12. 1930. Berlin, Hochspannungslabor. d. T. H.)

John B. Taylor, Reflexion von Atomstrahlen der Alkalimetalle an Krystallen. Atomstrahlen von Li, K, Cs wurden an NaCl- u. LiF-Krystallen reflektiert, um die Wellennatur der Kerne zu untersuchen. Die Verss. haben negatives Ergebnis, da die Winkelabhängigkeit der Intensität durchweg dem Kosinusgesetz folgt. (Physical Rev. [2] 35. 375—80. 15/2. 1930. Schenectady, N. Y., Gen. El. Comp.)

Adolf Gaschler, Die Tiefenanlagerung von Wasserstoff an Gold und analoge Versuche. Wasserstoffkerne von hoher Geschwindigkeit werden in Goldatome hineingeschossen, um eventuelle Veränderungen chem. oder physikal. festzustellen. Hierbei beobachtet Vf. das Auftreten von Quecksilberlinien. Bei Einw. von Wasserstoffkanalstrahlen auf Joddampf beobachtet Vf. die Bldg. von Xenon. (Ztschr. Elektrochem. 36. 257—59. April 1930. Berlin.)

J. Stark, Weitere Beobachtungen über die Dissymmetrie der Emission von Serienlinien. (Naturwiss. 17. 983. 13/12. 1929. Großhesselohe-München. — C. 1930. I. 1894.)

E. Rabinowitsch.

A. Wolff, Theorie des quadratischen Starkeffektes von Dubletts und Tripletts. Ableitung der Feinstruktur von regulären Dubletts u. Tripletts in starken elektr. Feldern auf Grund der PAULI-DARWINschen Gleichungen. Es zeigt sich, daß, wenn das Feld als stark genug vorausgesetzt wird, der Starkeffekt im wesentlichen aus zwei Teilen besteht. Der erste ist eine dem Quadrat des Feldes proportionale Verschiebung, der zweite, der vom Elektronenspin herrührt, besteht aus einer Feinstruktur, die sich der Verschiebung überlagert u. in der Grenze vom Felde unabhängig wird. (Ztschr. Physik 61. 619—25. 24/4. 1930. Leipzig, Theoret.-Physikal. Inst. d. Univ.) LESZ.

W. Steubing, Feldverteilung und Fehlerquellen im Starkeffekt nach der Lo-Surdo-Methode. (Physikal. Ztschr. 31. 350. 15/4. 1930. Breslau. Vortrag.) LORENZ. Masazô Kiuti, Kiichirô Ochiai und Yûtarô Nishimura, Starkeffekt des Sauerstoffes. Vff. untersuchen den Stark-Effekt in Sauerstoff bei Feldstärken bis zu 180000 V/cm an den Linien 2 p—5 p (5217 Å<sub>2</sub>), 2 p—5 g (5307 Å<sub>2</sub>), 2 p—5 f (5316 Å), 2 p—5 d (5330 Å), 2 p—5 s (5436 Å). Die Theorie des Stark-Effektes in He wird auf O angewandt u. ergibt die Aufspaltung als Funktion der Feldstärke. Die theoret. Kurven sind zum Teil mit den experimentellen gut vereinbar. (Japan Journ. Physics 5. 139 bis 144. 1929.)

F. Stark, Über den Zeemaneffekt der Hyperfeinstruktur. Theoret. Behandlung des Zeeman-Effekts für schwache Magnetfelder nach der Vektorgerüsttheorie. (Physikal, Ztschr. 31, 375, 15/4, 1930.)

(Physikal. Ztschr. 31. 375. 15/4. 1930.)

A. Harvey, Zeemaneffekt im Bandenspektrum des Heliums. II. (I. vgl. Curtis u. Jevons, C. 1928. II. 2101.) Von den in I. gewonnenen Spektrogrammen wurden dort nur die Aufspaltungen besprochen, die den Banden  $S \longrightarrow P$  u.  $P \longrightarrow S$  entsprachen. Vf. stellt jetzt auch die Daten für die  $D \longrightarrow P$  (speziell  $D \Sigma$ ,  $D \Pi$  u.  $D \Delta \longrightarrow P \Pi$ ). Über gänge zusammen. Es konnten nur die Gesamtaufspaltungswerte, nicht aber die einzeln en Komponenten, ausgemessen werden. Es ergibt sich eine charakterist. Differenz zwischen  $D \Sigma$ ,  $D \Pi$  u.  $D \Delta$ -Termen, die in Beziehung gebracht werden kann, zu der Entkopplung des  $D \Sigma$ -Impulsmoments von der Kernverbindungsachse. (Proceed. Roy. Soc., London. Serie A. 126. 583—91. 3/3. 1930. Newcastle upon Thyne, Armstrong Coll.)

S. A. Mitchell, Das Spektrum der Chromosphäre. Neue Wellenlängenmessungen des Spektrums der Chromosphäre. Der Ionisationszustand der Atcme unter den verschiedenen Bedingungen in der Sonne wird erörtert. Den größten Abstand von der Photosphäre erreicht Ca<sup>+</sup> bei 14,10<sup>3</sup> km. (Astrophysical Journ. 71. 1—61. Jan. 1930.)

L. Vegard, Zur Deutung des Nordlichtspektrums. Vf. wendet sich gegen die von SLIPHER u. SOMMER (C. 1929. II. 2860) gegebene Deutung der "zweiten" grünen Nordlichtlinie. Diese Deutung erfordert eine Wellenlänge von 5206 Å. Vf. hat aber schon 1926 diese Linie photograph. festzuhalten vermocht u. ihre Wellenlänge in die Grenzen 5220—5269 eingeschlossen, mit einem Maximum bei 5238. Die Wellenlänge u. der diffuse Charakter der Linie macht dagegen eine Identifizierung mit den Luminescenzbanden des festen N<sub>2</sub> im Gebiet 5203—5240 Å wahrscheinlich. Im festen Stickstoff tritt daneben auch eine Bande bei 5204—5209 Å; wenn also SLIPHER u. SOMMER tatsächlich im Nordlicht eine Linie bei 5206 Å beobachtet haben (die aber dann von der "zweiten grünen Nordlichtlinie" verschieden ist), so kann auch diese durch die Luminescenz des festen Stickstoffs erklärt werden. (Naturwiss. 17. 980—81. 13/12. 1929. Oslo.)

R. Mecke, Dissoziationswärme des Sauerstoffs und der C-H-Bindung. Die von HENRI (C. 1930. I. 2687) u. dem Vf. (C. 1930. I. 938) angegebene Methode zur Best. der Dissoziationswärme aus den Prädissoziationsstellen in Bandenspektren, die beim NO<sub>2</sub> zu einer Dissoziationswärme NO<sub>2</sub> = NO + O - 77 kcal. führt (woraus sich O<sub>2</sub> = O + O - 128 kcal. ergibt) wird vom Vf. auf andere Moll. erweitert. Aus der thermochem. Dissoziationswärme O<sub>3</sub> = O<sub>2</sub> + ½ O<sub>2</sub> + 34 kcal. u. der neubestimmten Dissoziationswärme des O<sub>2</sub> folgert Vf., daß eine photochem. Dissoziation des O<sub>3</sub> nach der Gleichung O<sub>3</sub> = O<sub>2</sub> + O - 30 kcal. bei 9500 Å auftreten muß; die photochem. Bldg. des O<sub>3</sub> aus O<sub>2</sub> darf dagegen erst bei 2200 Å (entsprechend 128 kcal.) einsetzen. In Übereinstimmung damit stehen die Beobachtungen: Die Zers. des O<sub>3</sub> wurde schon bei 6000 Å, seine Bldg. erst bei 2070 Å beobachtet. Aus der Prädissoziationsstelle im H<sub>2</sub>CO-Spektrum bei 2670 Å leitet Vf. die Gleichung H<sub>2</sub>CO = HCO + H - 107 kcal. ab, analog ergibt sich aus den spektralen Daten von HENRI u. Schou CH<sub>3</sub>CHO = CH<sub>3</sub>O + H - 93 kcal., u. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CHO = C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>O + H - 110 kcal. Für die Abspaltung des zweiten H-Atoms von H<sub>2</sub>CO berechnet Vf. aus der thermochem. Gleichung H<sub>2</sub>CO = CO + H<sub>2</sub> - 2 kcal. u. der Bildungswärme H<sub>2</sub> = H + H - 101 kcal. HCO = CO + H + 4 kcal. Die positive Wärmetönung bei der Abspaltung des zweiten H kann man dadurch erklären, daß gleichzeitig das C aus dem angeregten vierwertigen in den unangeregten zweiwertigen Zustand übergeht. Wenn man für beide H-Atome in H<sub>2</sub>CO die gleiche Bindungsenergie (= 107 kcal.) annimmt, so muß demnach das Mol. CO mit vierwertigem C 111 kcal. energiereicher sein, als das normale CO mit zweiwertigem C. Den gleichen Wert erhält Vf. aus der Dissoziationswärme des CO<sub>2</sub> indem er die Festigkeit der C—O-Bindung gleich 240 kcal. ansetzt, u. die in dieser Weise berechnete Bldg.-Wärme des CO<sub>2</sub> aus —C—O u. O mit der Dissoziationsenergie des CO<sub>2</sub> in CO u. O<sub>2</sub>

vergleicht, die zu der Gleichung  $\mathrm{CO_2} = \mathrm{CO} + \mathrm{O} - 130$  kcal. führt; daraus ergibt sich : C:  $\mathrm{O} = \mathrm{C}$ :  $\mathrm{O} + 110$  kcal. Mit diesem Wert der Anregungsenergie des C erhält man als thermochem. Wert der vier C-H-Bindungen im Methan  $4 \times 115$  kcal. (statt des Früher angenommenen Wertes  $4 \times 90$  kcal.); analog muß die Bindungsenergie der C-C-Bindung auf 110-115 (früher 65), die der C-C-Bindung auf 200, die der C-C-Bindung auf 200, die der C-C-Bindung auf 200, kcal. erhöht werden. (Nature 200,

Léon und Eugene Bloch, Funkenspektren des Sclens und Tellurs. In Vervollständigung der früheren Angaben (C. 1928. II. 2328) geben Vff. eine vollständige Liste von Linien des Se<sup>+</sup>, Se<sup>++</sup>, Se<sup>+++</sup>; Te<sup>+</sup>, Te<sup>++</sup> u. Te<sup>+++</sup>, die sie nach ihrer Methode der elektrodenlosen Ringentladung den einzelnen Ionisierungsstufen zuordnen konnten. Die Tabellen enthalten ca. 1400 Linien des Se (2196—6783 Å) u. ca. 600 Linien des Te (2207—7247 Å). (Ann. Physique [10] 13. 233—62. März 1930.) E. RABINOWITSCH.

S. F. Evans, Absorptionsspektrum des Selendioxyds. SeO<sub>2</sub>, im festen Zustand weiß, gibt einen braunen Dampf. Vf. untersucht das Adsorptionsspektrum dieses Dampfs u. findet Absorptionsbanden im Gebiet 3840—5740 Å. Um eine Dissoziation zu vermeiden, wird SeO<sub>2</sub> im Überschuß in einer O<sub>2</sub>-Atmosphäre von ½ at Druck verdampft; die Absorptionsröhre ist 1,5 m lang, die Temp. beträgt 250—400 Å. Die Banden im nahen Ultraviolett scheinen einen regelmäßigen Bau zu besitzen; im sichtbaren Gebiet erkennt man keine Regelmäßigkeit, es treten aber scharfe, nach Rot abschattierte Kanten auf. Besondere Verss. zeigen, daß das Spektrum dem Oxyd, u. nicht dem Selendampf zuzuschreiben sind. (Nature 125. 528. 5/4. 1930. Newcastle upon Thyne, Univ. of Durham, Armstrong Coll., Phys. Dep.) E. Rabinowitsch.

Marcel Chatelet, Über Mischungen von Joddampf mit dem Dampf verschiedener Lösungsmittel. Die Absorptionsspektren von J<sub>2</sub>-Lsgg. sind von der Natur des Lösungsm. abhängig; die Bande im sichtbaren Spektrum wird mehr oder weniger verschoben, behält aber ihren allgemeinen Charakter, der ultraviolette Teil des Spektrums dagegen wird von einer Lösungsm.-Reihe zur anderen oft völlig verändert. Vf. beobachtete eine ähnliche Erscheinung bei Dämpfen. Dämpfe einer Lsg. von J<sub>2</sub> in Bzl. (90°) zeigten eine Absorptionsbande, die weder dem J<sub>2</sub>, noch dem Bzl.-Dampf zugehört. Um etwaige Moll.-Zusammenlagerungen nachzuweisen, wurden DD.-Messungen nach der Meyerschen Methode ausgeführt. Die Ergebnisse deuten darauf hin, daß jedes J<sub>2</sub>-Mol. von einem Schwarm von Lösungsm.-Moll. umgeben ist. Die Anzahl der Moll.-Zusammenlagerungen ist umgekehrt proportional der freien Weglänge, d. h. proportional den Zusammenstößen von J<sub>2</sub>- u. Lösungsm.-Moll. pro Sekunde. Man kann sich vorstellen, daß ein anprallendes Lösungsm.-Mol. abgefangen u. so lange festgehalten wird, bis es der Anprall eines anderen Mol. wieder vertreibt. (Compt. rend. Acad. Sciences 190. 927—29. 14/4. 1930.)

Eduard Teller, Berechnung der angeregten Zustände des Wasserstoffmolekülions. Vf. berechnet die angeregten Zustände des  $\mathrm{H_2^+}$ , die bei Auseinanderführung der Kerne in ein Proton u. in ein H-Atom im Grundzustand oder im ersten angeregten Zustand zerfallen. Zwei der Energie-Kernabstands-Kurven haben ein Minimum bei nicht zu großen Kernabständen; sie gehören zu den Zuständen 3 d  $\sigma$  u. 2  $p\pi$  mit den Dissoziationsenergien 1,35 bzw. 0,27 Volt u. den Kernabständen 4,5 bzw. 4 Å. Wegen der großen Kernabstände dürften die Zustände sehwer zu realisieren sein. Das  $\mathrm{H_2^+}$ sendet wahrscheinlich kein diskontinuierliches Bandenspektrum aus, da sich der Kernabstand bei höherer Anregung weiter vergrößern wird. (Physikal Ztschr. 31. 357, 15/4, 1930, Leipzig, Vortrag.)

S57. 15/4. 1930. Leipzig. Vortrag.)

Florencio Charola, Die Absorptionsspektren der Dämpfe von Wismut und Antimon. Neue Terme in den Bogenspektren beider Elemente. Vf. untersucht das Absorptionsspektrum des Bi- u. Sb-Dampfes in einem elektr. Ofen, mit einem Unterwasserfunken als Lichtquelle, bei Tempp. 800—2300°. Bi: In Absorption treten die Linien 2228, 2230, 2276 u. 3067 Å auf, sowie Banden im Gebiet 2672—2874 Å; es werden 19 Banden köpfe angegeben. Sb: Es werden in Absorption die Linien 2200,5, 2220,8, 2225,0, 2306,5, 2311,5 u. 2769,9 Å, sowie Banden bei 2200 beobachtet. Vf. stellt dann alle Linienmessungen in den Bogenspektren des Bi u. Sb zusammen, u. ergänzt das von anderen Autoren gegebene Termschema durch eine Reihe von neuen Termen. (Physikal. Ztschr. 31. 457—63. 1/5. 1930. La Plata, Univ., Phys. Inst.) E. Rabinowitsch.

S. Barratt und A. R. Bonar, Die Bandenspektren von Cadmium und Wismut. Ein im Cd-Dampf bekanntes u. bisher entweder dem Cd<sub>2</sub> oder einem Oxyd zugeordnetes Absorptions-Bandenspektrum wird mit großer Intensität im Wismutdampf gefunden.

Da sich die Intensität der Banden u. Bi-Linien nicht ändert, wenn die Absorption bei Ggw. von  $H_2$ , Ar oder K-Dampf stattfindet, so schließen Vff., daß es dem  $Bi_2$  zuzuordnen ist. (Ein anderes im Bi-Dampf auftretendes Bandenspektrum ordnen Vff. einem höheratomigen Bi-Mol. zu, da es nur bei größerem Druck auftritt.) Unter der Annahme, daß an der Bandenkonvergenz des  $Bi_2$ -Spektrums (2561 Å) das  $Bi_2$  in ein unangeregtes u. in ein angeregtes (oberes Niveau der "letzten Linie" 3067 Å) zorfällt, berechnet sich die Dissoziationswärme von  $Bi_2$  zu 18,5 kcal. (Philos. Magazine [7] 9. 519—24. März 1930. London, Dep. of Chemistry, Univ. College.)

Hans Fromherz und Wilhelm Menschick, Über die Lichtabsorption der Alkalihalogenide in wässerigen Lösungen. Es werden die Absorptionsspektra von wss. Lsgg. ciner Reihe von Alkalihalogeniden in einem weiten Konz.-Bereich gemessen. Die von anderen Autoren im nahen Ultraviolett gefundenen Absorptionskanten werden nicht bestätigt. Es wird schr wahrscheinlich gemacht, daß sie von Verunreinigungen herrühren. Mit steigender Konz. erleiden die Bromid- u. Jodidbande eine Verflachung, während die Chloridbande eine Verschiebung nach kürzeren Wellen erfährt. Eine spektrale Verschiebung des Maximums konnte nicht nachgewiesen werden. Ein etwaiger Einfluß des Kations auf die spektrale Lage der Banden liegt innerhalb der Meßgenauigkeit. Auch ist die Höhe der Banden unabhängig vom Kation, allerdings innerhalb der, wegen der Anwendung kleiner Schichtdicken, unvermeidlich großen Fehler (25%). Dagegen findet eine Verschiebung der Bromid- u. Jodidbande nach kürzeren Wellen durch die Ggw. eines großen Überschusses von Cl-Ionen statt, die ebenfalls von der Natur des anwesenden Kations unabhängig ist. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B. 7. 439—67. Mai 1930. München, Chem. Labor. d. Bayer. Akad. d. Wiss., KARAGUNIS. Physikal.-chem. Abt.)

J. Cluzet und T. Kofman, Über die Absorption der ultravioletten Strahlen durch lichtdurchlässige Flüssigkeiten. Mittels einer Cd-Zelle wird die Ultraviolettabsorption (3000—2300 Å) für folgende Fll. u. Lsgg. untersucht: Rhône-W.,  $H_2O_2$ , A., Bzl., Caprylalkohol, PAe., Aeeton, Glycerin, Milchsäure, CS<sub>2</sub>, Chlf., A., Amylalkohol, Ameisensäure, 1-n. HCl, NaOH, NaCl, KCl, KBr, Essigsäure, KOH, BaCl<sub>2</sub> bzw. Oxalsäure, Lsgg. (10 g auf 100 g W.) von Borsäure, arseniger Säure, Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, Ba(ClO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, KClO<sub>3</sub>, CaCl<sub>2</sub>, BaCl<sub>2</sub>, LiCl, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ZnSO<sub>4</sub>, MgSO<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>, Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, KNO<sub>3</sub>, Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>-Oxalat. Die Absorption (bezogen auf dest. W. = 1) ist unabhängig vom Mol.-Gew., besonders stark für die Nitrate u. nimmt mit sinkender Konz. der Lsgg. ab. (Compt. rend. Soc. Biol. 103. 783—85. 14/3. 1930. Lab. de physique médicale.)

Joseph W. Ellis, Dubletts im Schwingungsspektrum von Cyclohexan. Die "Schwingungen der C—H-Bindung" des Cyclohexans sind in der 2., 5., 6. u. 7. Oberschwingung bekannt u. haben Dublettstruktur. Vf. versucht ohne Erfolg in der 3. u. 4. Oberschwingung Dublettstruktur nachzuweisen. Trotzdem gelingt es, eine Serienformel aufzustellen. In dieser treten 2 Zustände verschiedener potentieller Energie auf. Vf. vermutet, daß diese 2 Zustände sich auf die Energie der 2 an ein C gebundenen H-Atome beziehen. (Physical Rev. [2] 35. 437—38. 15/2. 1930. Los Angeles, Phys. Dep. Univ. of California.)

F. Vles und N. Kyvelos, Die spektralen Eigenschaften von Benzoat als Funktion der Konzentration neutraler Salze. (Vgl. Vlès, C. 1928. I. 9.) Vff. untersuchten das Absorptionsverhältnis ( $\varphi$ ) für  $\lambda=256$  m $\mu$  u.  $\lambda=273$  m $\mu$  bei Natriumbenzoat in KCl-lsgg, wechselnder Konzz. ( $pX=-\log$  Konz. von KCl). Die Werte für  $\varphi$  wurden als Ordinate, die zugehörigen Werte für pX als Abszisse aufgetragen. Die so entstandene Kurve zeigt fünf verschieden gekrümmte Kurvenäste, die auf fünf verschiedene aufeinanderfolgende Zustände hinweisen. Die beiden Kurvenäste für die größten pX-Werte entsprechen dem dissoziierten u. dem nichtdissoziierten Benzoat; für die Kurvenäste pX=3 bis pX=1,5 u. pX=1,5 bis pX=0,5 lassen sich Gleichungen aufstellen, die bestimmte Massenindices enthalten. Einige Lsgg. mit sehr niedrigem pX zeigen ein Tyndallphänomen, das läßt darauf schließen, daß die Komplexbldg. unter bestimmten Umständen bis zum kolloiden Zustand geht. (Compt. rend. Acad. Sciences 190. 932—34. 14/4. 1930.) WRESCHNER.

 $\hat{\mathbf{W}}$ . W. Coblentz und R. Stair, Ultraviolett-Reflexionsvermögen von Aluminium und einigen anderen Metallen. Das Ultraviolettreflektionsvermögen von Al ist relativ hoch, ca.  $50^{\circ}/_{\circ}$  bei  $300~\mu\mathrm{m}$  u. allmählich auf  $75^{\circ}/_{\circ}$  bei  $550~\mu\mu$  zunehmend; Widerstandsfähigkeit gegen Korrosion durch ultraviolettes Licht derjenigen des Cr vergleichbar. Reflektion von Duraluminium ähnlich wie bei Al. Das Reflektionsvermögen von Rh

steigt rasch von  $30^\circ/_0$  bei  $260~\mu\mu$  auf  $45^\circ/_0$  bei  $365~\mu\mu$ , dann allmählicher. Sn hat ein ziemlich hohes Reflektionsvermögen im Ultraviolett, das aber wegen Mattwerdens der Oberfläche rasch fällt. (Bureau Standards Journ. Res. 4. 189—93. Febr. 1930. Washington.)

John Q. Stewart und Serge A. Korff, Unterscheidung zwischen Lichtstreuung und Absorption. Vf. gibt eine experimentelle Methode an, um zwischen Lichtaufnahme eines Dampfes unter Streuung u. unter Absorption zu unterscheiden. Die Methode beruht auf Messung der Reflexion des Dampfes. Verss. an Na-Dampf ergeben, daß am Rande der D-Linien die Streuung überwiegt u. in der Mitte Absorption stattfindet. (Astrophysical Journ. 71. 62—66. Jan. 1930. Princeton, Univ.) EISENSCHITZ.

S. A. Korff, Lichtstreuung in Natriumdampf. Vf. beobachtet, daß in Na-Dampf die D-Linien bei niederen Drueken in Absorption, bei höheren in Emission erscheinen. Er vermutet, daß in die Mitte der Linien Absorption, an den Rändern Streuung stattfindet. (Vgl. C. 1929. II. 137.) (Physical Rev. [2] 35. 435—36. 15/2. 1930. Princeton Univ., Palmer Phys. Lab.)

EISENSCHITZ.

F. Rasetti, Über die Rotations-Ramanspektren von Sticksloff und Sauerstoff. (Vgl.

F. Rasetti, Über die Rotations-Ramanspektren von Stickstoff und Sauerstoff. (Vgl. C. 1930. I. 1430.) Die Rotations-Ramanspektren von gasförmigem Stickstoff u. Sauerstoff werden mit großer Dispersion (3 A/mm) photographiert. Dabei werden die früheren Angaben des Vf. über die Intensität der gerad- u. ungeradzahligen Rotationslinien bestätigt. Bei Sauerstoff sind nur die ungeradzahligen Rotationszustände vorhanden u. seine Kerne genügen der Bose-Statistik. Bei Stickstoff entsprechen die starken Ramanlinien den Übergängen zwischen geradzahligen Rotationszuständen. Durch Sättigung der Luft im Inneren des Spektrographen mit Hg-Dampf, der prakt. alles unveränderte Licht der Resonanzlinie 2536 Å absorbiert, wird die von Schüler u. Brück (C. 1930. I. 1586) vermutete Möglichkeit der Störung durch Beugungserscheinungen ausgeschlossen. (Ztschr. Physik 61. 598—601. 24/4. 1930. Rom.)

A. Dadieu und K. W. F. Kohlrausch, Studien zum Ramaneffekt. VI. Das Ramanspektrum organischer Substanzen. (V. vgl. C. 1930. I. 2361.) Es werden die Ramanspektren der folgenden Substanzen aufgenommen: Aceton, Zn-Acetat (Lsg. in W.), Acetonitril, n-Butylbromid, Allylalkohol, m-Dichlorbenzol, Diphenyl, Benzoesäure (in A.), Benzoesäuremethyl- u. -äthylester, Bernsteinsäure-, Malonsäure- u. Oxalsäure-diäthylester. Aceton wird nach sorgfältiger Reinigung neu untersucht, um die Existenz einer von anderen Beobachtern gefundenen starken Ramanfrequenz bei  $v'=3008\,\mathrm{cm}^{-1}$ nachzuprüfen. Ein sicherer Anhaltspunkt für ihr Vorhandensein wird trotz verfünffachter Belichtungszeit nicht gefunden. In der Diskussion wird die Verwandtschaft der Ramanspektren von Estern u. Salzen der Essigsäure besprochen, u. weiter bzgl. der Biderivv. des Bzl. darauf verwiesen, daß die m- u. p-dirigierenden Substituenten gleichzeitig diejenigen sind, die in m- u. p-Stellung die stärksten Veränderungen an den Normallinien des Bzl. bewirken. Endlich werden im Abschnitt "Ramanfrequenzen u. chem. Bindung" die bereits in einer vorläufigen Mitt. gemachten Angaben näher ausgeführt, wonach die Werte der rücktreibenden Kräfte im Umkehrpunkt der Schwingungen (lineares Kraftgesetz vorausgesetzt) sich im Durchschnitt verhalten wie die Zahl der bei der betreffenden Bindung beanspruchten Bindungseinheiten; z. B. also in X-X, X-X, X=X wie 1:2:3. Die Verwertung der gewonnenen Daten zur Analyse der ultraroten Absorptionsspektren wird besprochen. (Monatsh. Chem. 55. 201-24. März 1930. Graz, Techn. Hochschule.) DADIEU.

Junzo Ökubo und Hidenori Hamada, Die Ramanspektren einiger organischer Flüssigkeiten. Die Ramanspektren von Pyridin, Picolin, Anisol u. Hexan werden aufgenommen u. die Ergebnisse schemat. u. in Tabellenform wiedergegeben. Picolin zeigt schwache Fluorescenz u. daher nur schwache Ramanlinien; das Spektrum ist dem des Pyridins ähnlich. Der Vergleich mit den Ultrarotspektren der untersuchten Stoffe ergibt bzgl. der Lage der Banden im allgemeinen Übereinstimmung, während die Intensitäten sich oft beträchtlich unterscheiden. (Science Reports Tohoku Imp. Univ [1] 18 601--08 Dez 1929 Sendai Univ.)

Univ. [1] 18. 601—08. Dez. 1929. Sendai, Univ.)

E. L. Nichols und Frances C. Wick, Bedeutung des Ozons für die Luminescenz.

Die folgenden Phosphore, die mit Röntgenstrahlung aktiviert sind, werden mit O<sub>3</sub>

behandelt; es wird eine Verringerung der Phosphorescenz gefunden: CaSO<sub>4</sub> + Mn;

Cadmiumphosphat; Calcite verschiedener Herkunft; Fluorite, die Spuren seltener

Erden enthalten; ZnS; CaS + Bi; gelbes NaCl. Derselbe Effekt zeigt sich am CaSO<sub>4</sub>
Phosphor, wenn an Stelle der Röntgen- Kathodenstrahlen verwendet werden. Vff.

versuchen den Einfluß der Strahlung mit Oxydations- u. Reduktionsvorgängen in Zusammenhang zu bringen. (Proceed. National Acad. Sciences, Washington 17.

32—36. Jan. 1930. Cornell Univ., Dep. of Phys.)

Edward L. Nichols, Umkehrbare Oxydationsvorgänge bei der Luminescenz. A.:
Hand bekannter Luminescenzvorgänge erörtert Vf. eine Hypothese des Inhaltes, de die Ursache der Luminescenz immer ein Oxydationsvorgang u. der Anregungsproze ein Reduktionsvorgang sei. Die Anregung durch Bestrahlung usw. wird von diesem Standpunkt diskutiert. In der Luminescenz bei hohen Tempp. ("Kandoluminescenz") sollen die Rollen des Oxydations- u. Reduktionsprozesses vertauscht sein, im übrigen dieselben Vorgänge stattfinden. (Journ. opt. Soc. America 20. 106—14. März 1930. Ithaka, N. Y., Cornell Univ.)

E. L. Nichols und L. J. Boardman, Aktivatoren für Kandoluminescenz. Vf. untersucht die Luminescenz von Thoriumoxyd zwischen 200 u. 1500°. Die Intensität der Luminescenz wird bei verschiedenen Tempp. gemessen; sie beträgt bis zu ½0 der Intensität der schwarzen Strahlung. Das Oxyd "ermüdet" mit der Zeit. Ferner wird die aktivierende Wrkg. geringer Mengen Metalloxyde auf die Luminescenz eines anderen Metalloxyds untersucht, in welchem sie in fester Lsg. enthalten sind. Die für die Aktivierung optimale Menge, die durch sie erzielte Intensität der Luminescenz u. die optimale Temp. werden untersucht. Es ergibt sich weitgehender Parallelismus zur kalten Luminescenz. Aktivierung der Luminescenz wird an festen Lsgg. der Oxyde folgender Elemente gefunden:

| Lösungsmittel  | Aktivatoren  |
|----------------|--|
| Al, Ca, Mg, Th | Be, Ds, Er, Eu, Gd, La, Mn, Nd, Pr, Sa, Tb Al Mn, Nd, Pr, Sa Nd Th |

(Journ. opt. Soc. America 20. 115—30. März 1930. Ithaka, N. Y., Cornell Univ.) E1Tz. R. E. Nyswander und Byron E. Cohn, Messung der Thermoluminescenz von Glas, welches dem Licht ausgesetzt wurde. Verschiedene Glasarten verfärben sich unter dem Einfluß von Licht u. beginnen zu fluorescieren. Für weitergehende Unters. wird ein Glas aus 45,5 ZnO + 54,5 Borsäure verwendet, dem vor dem Schmelzen Spuren von Ba, Ca, Sr, Mg, Mn, Al, Ni, Co, Cr, Ag, Ce, Tl, Th als Oxyd, Carbonat oder Nitrat zugesetzt sind. Die umfangreichen Messungen der Luminescenz in Abhängigkeit von der Zus. u. Anregung sind in Diagrammen mitgeteilt. (Journ. opt. Soc. America 20. 131—36. März 1930. Denver, Colorado, Dep. of Physics Univ. of Denver.) E1TZ.

G. H. Visser, Optische Dissoziation zweiatomiger Moleküle in Gasen und Dämpfen. I. Eine Zusammenfassung der auf vorgenanntem Gebiete durchgeführten Arbeiten der letzten Jahre. Es werden einige Größen definiert u. es wird sodann erörtert, wie wir uns den Zerfall eines Mol. (das hier immer als zweiatomig gemeint ist) zu denken haben. Es werden Beispiele einiger einfacher, direkt beobachtbarer Fälle gegeben u. angegeben, wie man in diesen Fällen die Dissoziationswärme bestimmen kann. (Chem. Weekbl. 27. 237—41. 19/4. 1930. Delft, Techn. Hochsch.)

K. Wolf.

Hugh S. Taylor und John R. Bates, Photochemische Zersetzung von Molekülen

Hugh S. Taylor und John R. Bates, Photochemische Zersetzung von Molekülen mit diffusem Bandenspektrum. Die photochem. Zerfallsprodd. des NH<sub>3</sub>, die in seinem Prädissoziationsspektrum nach BONHOEFTER u. L. FARKAS durch einen spontanen strahlungslosen Quantensprung entstehen, werden näher untersucht. Gelbes Wolframoxyd wird durch die Zerfallsprodd. des NH<sub>3</sub>-Blau gefärbt, u. es ist zu vermuten, daß dies in erster Linie auf abgespaltene H-Atome beruht, obgleich dieselbe Blaufärbung duch durch N<sub>2</sub>H<sub>1</sub>, das als Zwischenprod. bei der NH<sub>3</sub>-Zers. ebenfalls auftritt, bewirkt wird. Die Anwesenheit der H-Atome wird dadurch erwiesen, daß NH<sub>3</sub> dem CO u. H<sub>2</sub> beigemengt bei Belichtung, Formaldehyd u. deren Kondensationsprodd. liefert — eine Rk., die auf der Anwesenheit von H-Atomen beruht. (Nature 125. 599. 19/4. 1930. Priceton, Univ.)

Robert Emerson, Über das Verhalten von Nickelcarbonat in Beziehung zur Photosynthese. Im Anschluß an die Vorschrift von Baly u. Hood (C. 1929. I. 3072) wird Ni-Carbonat hergestellt u. versucht, daß Verschwinden von  $\mathrm{CO}_2$  bei der von Baly u. Mitarbeitern bei Belichtung wss. Suspensionen des Präparats beobachteten Photosynthese manometr. festzustellen. Das Ni-Carbonat  $(40^0/_0)$  Ni,  $8,75^0/_0$  CO<sub>2</sub>) nimmt rasch u. reversibel  $\mathrm{CO}_2$  auf. wobei ein großer Teil des  $\mathrm{CO}_2$  eine l. Ni-Verb., vielleicht

Bicarbonat, bildet; Belichtung ist ohne Wrkg. auf die CO<sub>2</sub>-Absorption. Bldg. von O<sub>2</sub> oder Kohlehydraten bei Belichtung nicht nachweisbar. Vf. schließt, daß, wenn Balys Ni-Carbonatpräparate tatsächlich photosynthet. akt. waren, Einzelheiten im Herst-Verf. nicht erwähnt worden sind. (Journ. gen. Physiol. 13. 163—68. 20/11. 1929. Cambridge, Harvard Univ.)

H. B. Devore, A. H. Pfund und V. Cofman, Eine Untersuchung der Wirkung des Lichtes verschiedener Wellenlängen auf Nitrocellulose. Unters. der Wrkg. des Lichtes auf Nitrocellulosefilme in Abhängigkeit von der Wellenlänge. An dünnen Filmen (Dicke etwa 0,001 mm) wird die Zers. an der durch die Dickenveränderung bedingten Änderung der Interferenzfarben gemessen. Hier sind die Wellenlängen 190—260 mμ wirksam (Maximum λ 250 mμ). An dicken Filmen wird die Zers. an der Erhöhung der Acidität (Indicator: Bromphenolblau) verfolgt. Hier sind die Wellenlängen von 230—600 mμ mit scharfem Maximum bei 313 mμ wirksam. Das Aufnahmevermögen für Aceton steigt für den gleichen Spektralbereich. — Für die Erzeugung von Brüchigkeit ergibt sich ein Maximum bei λ 254 mμ. Diphenylamin enthaltende Filme verfärben sich im Licht der Quecksilberlampe infolge der Bldg. freier salpetriger Säure. (Journ. physical Chem. 33. 1836—42. Nov. 1929. Exp. Stat., E. I. du Pont de Nemours and Co.)

R. Suhrmann und H. Theissing, Eine einfache und exakte Methode zur Messung der Geschwindigkeitsverteilung lichtelektrischer Elektronen. Vff. schlagen vor, zur Aufnahme der Stromspannungskurven bei der Ermittlung der Geschwindigkeitsverteilung der lichtelektr. Elektronen unter Anwendung der Kompensationsmethode das Fadenelektrometer oder noch besser ein Doppelgitter-Röhrenvoltmeter mit einem Schleifengalvanometer als Nullinstrument zu benutzen. Diese Anordnung bietet gegenüber der üblichen mit Quadrantelektrometer verschiedene Vorteile. (Physikal. Ztschr. 31. 352. 15/4. 1930. Breslau. Vortrag.)

W. Graffunder, Über den lichtelektrischen Effekt bei Trockengleichrichtern. Bei der Aufnahme der Charakteristik von Gleichrichtern (Protos) zeigte es sich, daß genaue Messungen nur bei völliger Dunkelheit möglich waren. Besondere Verss. stellen sicher, daß es sich nicht um einen Thermoeffekt, sondern um einen reinen Photoeffekt handelt. Jede Belichtung des Gleichrichters erzeugt in dem angeschlossenen Stromkreise einen Strom. Dieselben Erscheinungen lassen sich an einem Detektor Cu-Cu<sub>2</sub>O-Pb beobachten. Der lichtelektr. Strom fließt in der Sperrichtung des Detektors. Eine Vorspannung, die den Arbeitspunkt des Detektors in das Gebiet der Sperrichtung verschiebt, bewirkt eine deutliche Verstärkung des Effekts. (Physikal. Ztschr. 31. 375—76. 15/4. 1930. Frankfurt-Main, Univ., Physikal. Inst.)

Dennis Brook Briggs, The study of crystals. London: Dent 1930. (138 S.) 8°. 4 s. William Bragg, Stereoscopic photographs of crystal models: to illustrate the results of X-ray crystallography. 2 nd scr., Silicates. London: A. Hilger 1930. 24 s. 9 d. net.

#### A<sub>2</sub>. Elektrochemie. Thermochemie.

A. H. W. Aten, Elektrische Eigenschaften der Moleküle. II. (I. vgl. C. 1930. I. 2220.) Vf. gelangt zu dem Ergebnis, daß die Deutung der Bestst. der Dipolmomente im gegenwärtigen Stadium unserer Erkenntnis noch große Schwierigkeiten bietet. Ein fortgesetztes Studium in dieser Richtung dürfte für den weiteren Aufbau der organ. Strukturchemie von Bedeutung sein. (Chem. Weekbl. 27. 235—36. 19/4. 1930.)

John Warren Williams, Molekulare Dipolmomente und ihre Bedeutung für die chemische Forschung. Zusammenfassender Bericht. (Fortschr. Chem. Physik u. physikal. Chem. 20. Nr. 5. 1—66. 1930.)

W. Wessel, Über das Einfangen von Elektronen durch freie Heliumkerne und den Effekt von Davis und Barnes. Theoret. Behandlung des Effekts von Davis u. Barnes (vgl. C. 1929. II. 2530). (Physikal. Ztschr. 31. 357. 15/4. 1930. Jena. Vortrag.) Lor.

G. I. Lavin und Francis B. Stewart, Auftreten von Hydroxyl bei der Wasserdampfentladung. (Vgl. C. 1929. II. 139.) Die Intensität der OH-Bande bei 3064 Å u. die Menge des gebildeten  $H_2O_2$  gehen parallel.  $H_2O_2$  entsteht daher wahrscheinlich durch Wechselwrkg. von 2 OH' oder durch eine andere Rk., deren eine Stufe die Bldg. angeregter OH-Gruppen ist. Aus der bei einem Vers. titrimetr. gefundenen  $H_2O_2$ -Menge ergibt sich die OH-Konz. (Minimalwert) zu  $3.9^0/_0$  des durch den App. gegangenen

W. (Proceed. National Acad. Sciences, Washington 15. 829—32. Nov. 1929. Princeton Univ.)

KRÜGER.

A. Güntherschulze, Die behinderte Glimmentladung. II. (I. vgl. C. 1930. I. 3160.) Ausdehnung der Verss. auf eine Kathode aus Elektronmetall. Hier sind die beobachteten Erscheinungen noch ausgeprägter als bei einer Fe-Kathode, die gesetzmäßigen Zusammenhänge sind die gleichen. Dagegen ist es schwieriger, in das Gebiet der Entladung ohne negatives Glimmlicht vorzudringen. Bei geringen Gasdrucken erfüllt die Entladung nicht mehr die ganze Kathodenfläche, sondern zieht sich um so mehr nach der Mitte der Kathode hin zusammen, je kleiner der Gasdruck wird. (Ztschr. Physik 61. 581—86. 24/4. 1930. Berlin, Röhrenlab. d. Osram.)

E. C. Childs, Uber den Kathodendunkelraum in der Geisslerentladung. Über die Strom- u. Spannungsverteilung liegen 2 einander widersprechende Theorien von ASTON u. von LANGMUIR vor. Vf. sucht durch neue Messungen im Wasserstoff-Geißlerrohr zwischen diesen Theorien zu entscheiden. Zu diesem Zwecke werden verschiedene Entladungsröhren mit Kathodenschutzringen verwendet. Die Ergebnisse sind eher mit der ASTONSCHEN Theorie vereinbar. (Philos. Magazine [7] 9. 529—46. April 1930.)

H. D. Fagan und T. R. D. Collins, Peltier- und Thomson-Effekt der Wismutkrystalle. (Vgl. C. 1930. I. 1104.) An Bi-Einkrystallen wird gegen Cu der Peltier-Effekt gemessen; die Krystalle werden in allen möglichen Orientierungen erhalten. An einer anderen Serie Einkrystalle wird der Thomson-Effekt, die spezif. Leitfähigkeit u. die Thermokraft gegen Cu u. Konstantan gemessen. Der Peltier-Effekt wird als Funktion des Orientierungswinkels ermittelt. Die Kurven gehorchen nicht der Volgt-Thomsonschen Symmetriebeziehung; aus den anderen Messungen kann über die Gültigkeit dieser Beziehung nicht entschieden werden. Der gemessene Peltier-Effekt ist in Übereinstimmung mit dem aus der Thermokraft berechneten. (Physical Rev. [2] 35. 421—27. 15/2. 1930. Univ. of Iowa, Phys. Lab.) Eisenschitz.

W. Uyterhoeven und M. C. Harrington, Sekundäremission aus Metallen infolge Stoßes metastabiler Atome und positiver Ionen. In früheren Verss. war auf Sekundär-

W. Uyterhoeven und M. C. Harrington, Sekundäremission aus Metallen infolge Stoßes metastabiler Atome und positiver Ionen. In früheren Verss. war auf Sckundäremission der negativen Elektrode in der positiven Säule in Edelgasen geschlossen worden (vgl. C. 1929. I. 1789). In neuen Verss. wird eine Sammelelektrode in die positive Säule einer Ne-Entladung (0,02 mm Druck) eingebaut. Mit dieser Anordnung wird die Sekundäremission direkt nachgewiesen u. wahrscheinlich gemacht, daß sie hauptsächlich durch metastabile Atome verursacht ist; ihr Betrag wird zu 40—50% des Gesamtstromes geschätzt. (Physical Rev. [2] 35. 438—39. 15/2. 1930. Princeton, N. J., Palmer Phys. Labor.)

Lloyd P. Smith, Die Emission positiver Ionen aus Wolfram und Molybdän. (Vgl. C. 1930. I. 336.) Untersucht wird die Ionenemission aus glühendem W u. Mo. Massenspektrograph. Unters. ergibt, daß sie zwischen 1700 u. 2000° absol. hauptsächlich aus Na, K, Al, bei höheren Tempp. aus Ionen des Glühdrahtes besteht. Die Temp.-Abhängigkeit der Emission liefert für die Austrittsarbeit von W 6,55 V, von Mo 6,09 V. Aus einem Kreisprozeß: Elektronen- u. Ionenemission, Rekombination u. Kondensation des Metalldampfes errechnen sich abweichende Werte der Austrittsarbeit. Vf. vermutet daher, daß die Ionenemission mit einem irreversiblen Rekrystallisationsprozeß im Metall zusammenhängt. Aus Betrachtungen des Ionisationsgleichgewichtes im Metalldampf folgt, daß die dadurch auftretenden Ionenmengen viel kleiner sind als die beobachteten; also ist nicht anzunehmen, daß etwa neutrale Atome verdampfen u. dann ionisiert werden. (Physical Rev. [2] 35. 381—95. 15/2. 1930. Cornell Univ. Dep. of Physics.)

A. Ĺ. Reimann und R. Murgoei, Thermionenemission und elektrische Leitfähigkeit von Oxydkathoden. Vff. messen die Leitfähigkeit "formierter" Gemische gleicher Mengen BaO u. SrO, u. finden eine exponentielle Temp.-Abhängigkeit des Leitvermögens. Durch O<sub>2</sub>, Entladung in CO oder H<sub>2</sub> wird das Oxyd vergiftet. Formieren u. Vergiften beeinflussen immer die Leitfähigkeit parallel zum thermionischen Emissionsvermögen. Die Oxyde zeigen bei den Stromdiehten, bei welchen thermion. Sättigung auftritt, auch eine Sättigung des Leitungsstromes. Vff. schließen, daß die Leitfähigkeit der Oxyde elektrolyt. Natur ist u. hauptsächlich durch die Metallionen bewirkt wird. Sie entwickeln eine Vorstellung über die Vorgänge in Oxydelektroden, die sich darauf gründet, daß an der Oberfläche formierter Elektroden eine einatomige Schicht vom Metall sitzt. Es wird versucht, aus dieser Vorstellung die Lebensdauer, die Vergiftungserscheinungen u. die Diskrepanzen in den Messungen der Thermionenemission zu er-

klären. (Philos. Magazine [7] 9. 440—64. März 1930. Wembley, Staff of the Bescard Lab. of the General Electric Comp. Ltd.)

Leon Bloch, Der elektrische Widerstand von Metallen im Magnetfeld vach den

Leon Bloch, Der elektrische Widerstand von Metallen im Magnetfeld wach den Arbeiten von P. Kapitza. Zusammenfassender Bericht über die Verss. von KARTZA betreffend Leitfähigkeit von Bi u. anderen Metallen in extrem starken Magnetfellerin (Rev. gén. Sciences pures appl. 41. 135—45. 15/3. 1930.) EISENSCHITZ. Emlyn Stephens, Halleffekt, elektrische Leitfähigkeit und thermoelektrische Spannung

Emlyn Stephens, Halleffekt, elektrische Leitfähigkeit und thermoelektrische Spannung der Blei-Antimonlegierungen. (Vgl. C. 1929. I. 2019. II. 2822.) Das System Pb-Sb besteht aus einer festen Lsg. von Sb in Pb bis zu 2 Gewichts-% Sb u. aus einem Gemisch dieser festen Lsg. u. Sb-Krystallen. Die 3 in der Überschrift angegebenen Materialeigg, werden an ausgeglühten Proben gemessen. Durch das Ausglühen wurde die Leitfähigkeit der Proben allmählich erhöht. Das Ausglühen wird bis zur Konstanz der Leitfähigkeit fortgesetzt. Die Materialkonstanten ergeben sich als stetige Funktionen der Zus. Es besteht kein einfacher Zusammenhang zwischen den 3 Kurven. (Philos. Magazine [7] 9. 547—60. April 1930. Phys. Dep. Univ. College of Swansea.) EITZ. C. A. Goethals, Zur Frage des Mechanismus der Elektrizitätsleitung in festen

C. A. Goethals, Zur Frage des Mechanismus der Elektrizitätsleitung in festen Salzen. Der Unterschied in der elektr. Leitfähigkeit von Krystallkonglomeraten u. Salzeinkrystallen, der vielfach eine bis zwei Zehnerpotenzen beträgt, wird dahin gedeutet, daß auf der Oberfläche der Krystallite eines Konglomerates die Ionen lockerer gebunden sind als im Innern des Krystalles. Vf. hat demzufolge den Einfluß der Oberflächenvergrößerung auf die elektr. Leitfähigkeit bei einem polaren Salze (KNO3) untersucht. Zur Verwendung gelangten Pastillen mit einer großen inneren Oberfläche, die durch rasche Krystallisation von Schmelzen, in die vorher gut gereinigter Quarzsand eingetragen war, erhalten wurden. Die Pastillen wurden zwischen als Elektroden dienenden Platinfolien angebracht u. an den diesen zugekehrten Flächen graphitiert. Die Messungen erfolgten mit Wechselstrom in der Anordnung von Aten (C. 1929. II. 3165). — In dem ganzen untersuchten Temperaturbereich von 230—310° entspricht die Abhängigkeit der Leitfähigkeit x von der Temp. genau der Formel von Benrath (Ztschr. physikal. Chem. 96 [1920]. 478):  $\log x = a + b T$ . Aus den Verss. geht hervor, daß fast die ganze Leitfähigkeit von den Oberflächenionen herrührt u. zunimmt, wenn der regelmäßige Gitteraufbau des Krystalles gestört wird. Die Vergrößerung der spezif. Leitfähigkeit des KNO3 in Sandpastillen ist um etwa 100°/ $_0$  größer als ohne Sand. Das Verhältnis zwischen Oberflächenionen u. Gitterionen berechnet sich etwa wie 1:6·104. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 49. 357—62. 15/3. 1930. Amsterdam, Lab. f. Elektrochemie.)

Kumahiko Hasegawa und Soji Hori, Elektrodenpotentiale von Eisen und Stahl in destilliertem Wasser, Leitungs- und Meerwasser. Die Potential-Zeitkurven für Gußeisen, Schmiedeeisen, Elektrolyteisen u. für 5 Stahlsorten werden unter verschiedenen Versuchsbedingungen aufgenommen. (Normal-Kalomelelektrode, Potentiometer.) Gußeisen zeigt das höchste Potential, danach kommt C-Stahl. Schmiedeeisen hat etwa dasselbe Potential wie Stahl von niederem C-Gehalt. Die Potentiale steigen nach dem Moment des Eintauchens allmählich an (werden unedler) u. streben einem für alle Sorten annähernd gleichen Endwert zu, der in Scewasser am raschesten (4. Stdn.), in dest. W. am spätesten (200 Stdn.) erreicht wird. Durch Rühren u. Abschließen von der Luft wird das Potential veredelt. In fließendem W. wird das Metall um so edler befunden, je größer die Strömungsgeschwindigkeit ist, bis ein Grenzwert erreicht ist. Sauerstoff, gelöst oder in Blasenform, erniedrigt das Potential. Die Wrkg. von freier oder gebundener Kohlensäure ist demgegenüber gering. Sauerstoff-freies fließendes W. hat keinen Einfluß auf das Potential. Die veredelnde oder passivierende Wrkg. des W. wird dessen O<sub>2</sub>-Geh. zugeschrieben, der eine Schutzschicht auf dem Eisen erzeugt. (Memoirs Ryojun College Engin.) 2. 271—95. Jan. 1930. Ryojun College of Engin.)

Colin G. Fink und G. Byron Hogaboom jr., Die Elektrodenpotentiale von Silber in cyankalischen Lösungen. Die Polarisationspotentiale an Silberelektroden sind sehwer reproduzierbar. Die am oberen Rande der Elektroden gemessenen Werte weichen von den am unteren Rande beobachteten erheblich ab. Zus., Dieke u. Geschwindigkeit der Aufwärts-(Kathode) oder Abwärtsbewegung (Anode) der angrenzenden Flüssigkeitsschichten sind für die Potentialunterschiede maßgebend. (Trans. Amer. electrochem. Soc. 57. 8 Seiten. Columbia Univ. New York City. Sep.) Kutzelnige.

Friedrich Müller und A. Riefkohl, Zur Deutung der Anomalien des Palladiums bei seinem anodischen Verhalten in chloridhaltigen Lösungen. Fr. MÜLLER hat gezeigt



(vgl. C. 1928. II. 796), daß das Pd bei seiner elektromotor. Betätigung als Anode in Chloridlsg. ein von den übrigen Platinmetallen abweichendes Verh. zeigt, indem es zunächst bei unedlem Potential in Lsg. geht, um nach Erreichung einer bestimmten Stromdichte plötzlich passiv zu werden, während es in chloridfreien Lsgg. von Anfang an passiv bleibt. Vff. erwägen das Auftreten einer "Bedeckungspassivität" (W. J. MÜLLER, C. 1924. II. 2636) u. stellen einige Arbeitshypothesen auf, nach welchen PdCl<sub>2</sub> in Kochsalzlsg. ll., PtCl<sub>2</sub> swl., u. PdO in Nitratlsg. swl. sein müßten. Die ausgeführten Löslichkeitsverss. geben eine qualitative Bestätigung. Die angenähert bestimmten Löslichkeiten sind: PdCl<sub>2</sub> in 2-n. NaCl 28 g in 100 ccm; PtCl<sub>2</sub> in 2-n. NaCl 0,84 g in 100 ccm; PdSO<sub>4</sub> in 1-n. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,4 g in 100 ccm; PdO in 1-n. NaNO<sub>3</sub> swl. (Ztschr. Elektrochem. 36. 181—83. März 1930. Dresden, Techn. Hochsch., Inst f. physikal. Chem. u. Elektrochem.)

F. D. Smith, Die Magnetostriktionskonstante für magnetische Wechselfelder. Vf. definiert die Magnetostriktionskonstante für magnet. Wechselfelder u. beschreibt eine Anordnung zur Messung der Magnetostriktion durch ein schwaches Wechselfeld, das einem konstanten Feld überlagert ist. Messungen an einer Legierung von 60% Fe u. 40% Ni. (Proceed. physical Soc., London 42. 181—91. 15/4. 1930. Admiralty Res. Labor.)

LORENZ.

R. A. Fereday, Eine Methode zum Vergleich kleiner magnetischer Susceptibilitäten. Vf. berechnet eine Apparatur zur relativen Best. kleiner magnet. Susceptibilitäten. Wesentlich ist, daß das Magnetfeld auf einem möglichst großen Bereich konstantist, so daß die zu untersuchende Probe nicht sehr genau justiert werden braucht. — Die Konstruktion wird beschrieben. Als Waage wird eine Torsionswaage verwendet. Mit Substanzmengen von etwa 10 mg wird eine Genauigkeit von 3% erreicht. (Proceed. physical Soc., London 42. 251—63. 15/4. 1930. East London Coll., Physikal. Abt.) Lor.

G. Foëx, Der Diamagnetismus der Halogenionen. Aus den Annahmen, daß der Diamagnetismus neutraler Atome von den äußersten Elektronen herrührt u. unter bestimmten Voraussetzungen über den Ionisierungsvorgang berechnet Vf. den Diamagnetismus von Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, J<sup>-</sup> u. bestätigt das Ergebnis an vorliegenden Erfahrungen. (Compt. rend. Acad. Sciences 190. 481—82. 14/2. 1930.)

R. W. Roberts, Die Dispersion der paramagnetischen Drehung wäßriger Lösungen von Kobaltsulfat im Sichtbaren und Ultraviolett. An wss. CoSO<sub>4</sub>-Lsgg. von 4—25°/<sub>0</sub> werden (gemeinsam mit A. Weale) Messungen der magnet. Drehung ausgeführt. Im Rot u. Ultraviolett ist die Drehung negativ, bei 5100 Å positiv. An denselben Lsgg. wird der Brechungsindex u. seine Dispersion gemessen u. zur Ermittlung der für die Dispersion maßgebenden Eigenfrequenzen verwertet. Aus der LADENBURGschen Dispersionsformel wird die Frequenz der ultravioletten für die magnet. Drehung maßgebenden Bande u. die Zahl der Dispersionselektronen in der Bande 5100 berechnet. (Philos. Magazine [7] 9. 361—90. März 1930.)

Carlos A. Durruty, Anwendungen der Thermodynamik auf die physikalische Chemie. (Chemia 6. 185—91. Dez. 1929.)

WILLSTAEDT.

—, Symbole für Wärme und Thermodynamik. Vorschläge des Sectional Committee on Scientific and Engineering Symbols and Abbreviations. (Mechan Engineering 52. 554—55. Mai 1930.)

R. L. Peek jr., Über die Lösung der allgemeinen Diffusionsgleichung in bestimmten Fällen. (Physical Rev. [2] 35. 554—61. 1/3. 1930. New York City Bell Telephone Laboratories.)

A. Eucken, Zur Kenntnis des Nernstschen Wärmesatzes. Gegenüberstellung der gegenwärtig wahrscheinlichsten Werte für die Dampfdruck- u. die chem. Konstanten. (Physikal. Ztschr. 31. 361—62. 15/4. 1930. Breslau. Vortrag.)

LORENZ.

F. Naumann, Über die Aufstellung einer technischen Zustandsgleichung für überund unterkritische Zustände der Luft. (Ztschr. ges. Mineralwasser-Kohlensäure-Ind. 37. 81—85. Mai 1930. Karlsruhe, Techn. Hochsch., Maschinenlabor.) W. A. ROTH.

Hellmuth Hartmann und Gertrud May, Über die Schmelzpunkte von Calcium, Strontium und Barium. Die Metalle werden in einer Ar-Atmosphäre in Eisentiegeln geschmolzen. Temp.-Best. mit einem Thermoelement. Der Zeitpunkt des Schmelzens wird an dem Einsinken eines beschwerten Fe-Drahtes erkannt. Ca schmilzt bei 810°, Sr (mit 1,7°/0 Fe, 0,8°/0 N) bei 752 ± 2°, Ba (mit 0,3°/0 Fe u. 0,6°/0 N) bei 658 ± 1°. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 185. 167—71. 10/12. 1929. Breslau, Techn. Hochsch., Anorgan.-chem. Inst.)

W. A. ROTH.

C. L. Utterback, Platinverunreinigungen im Palladium bei Schmelzpunktbestimmungen von Palladium. Pd wird in Berührung mit Pt von verschiedenen Anfangstempp. ausgehend bis zum F. erhitzt. Sowohl die Erhitzungsdauer, wie die Art des Kontaktes werden variiert. Spektroskop., mikrophotograph. u. chem. Analysen zeigen deutlich, daß die Verunreinigung des Pd durch Pt bei 1100° langsam beginnt u. mit steigender Temp. u. Zeitdauer der Erhitzung schnell wächst. Diese Tatsache erklärt die Unterschiede der F.-Bestst. des Pd nach der Drahtmethode durch verschieden große Aufnahmen von Pt durch das zu schmelzende Metall. (Rev. scient. Instruments 1. 39—44. Jan. 1930. Washington, Univ., Physical Lab.)

Düsing.

Kimio Arii, Der Dampfdruck des Phosphoroxychlorids. Das für die Messungen

Kimio Arii, Der Dampfdruck des Phosphoroxychlorids. Das für die Messungen verwendete POCl3 wurde zweimal gewöhnlich u. dreimal unter vermindertem Druck unter Ausschluß von Feuchtigkeit in Glasapparaturen dest. Der Dampfdruck wurde von 20° (29,33 mm) bis nahe an den Kp. ( $105^{\circ}$ , 754,04 mm) mit Jacksons Glasfedermanometer gemessen. (Vgl. Tabelle im Original.) Aus der Dampfdruckkurve ergibt sich für 760 mm der Kp. zu  $105,3^{\circ}$ . Die Dampfdrucke lassen sich nach der Gleichung log  $p=-1862,07/T+1,75\log T-0,002$  501 2 T+4,237 54 in guter Annäherung berechnen. Die Verdampfungswärme beträgt nach Clausius-Clapeyrons Gleichung berechnet, bei  $25^{\circ}$  8697 cal, beim Kp. 8210 cal, unter der Annahme, daß die Verdampfungswärme in der Nähe der betreffenden Tempp. konstant ist. Beim Kp. ist die Troutonsche Konstante 21,7, POCl3 ist demnach eine n. Fl. (Bull. Inst. physical chem. Res. [Abstracts], Tokyo 2. 68–69. 1930.)

D. Tarassenkow, Erstarrungspunkte von Gemischen von Benzol mit Toluol, absolutem Alkohol und Benzin. Es wurden die Erstarrungskurven der binären Gemische Bzl.-Toluol, Bzl.-A. u. Bzl.-Bzn. bestimmt. (Journ. angew. Chem. [russ.: Shurnal prikladnoi Chimii] 3. 153—55. 1930.)

L. Piatti, Über den Dampfdruck von Tetralin. Wird Tetralin zum Auswaschen von KW-stoffdämpfen benutzt, so muß man den Dampfdruck genau kennen, u. der Verlauf der Dampfdruckkurve ist unsicher, wie an den in der Literatur vorliegenden Zahlen gezeigt wird. Das Handelstetralin ist ein kompliziertes Gemisch. Vf. fraktioniert Handelstetralin u. bestimmt die Dampfdrucke von drei Fraktionen dynam. Die Dampfdrucke (g pro cbm) der drei Fraktionen sind sehr verschieden, die Mittelfraktion entspricht fast genau der nicht fraktionierten Fl. u. dem von Herz u. Schuftan (1922) untersuchten Tetralin. Der Kp. des reinen Tetralins steht noch nicht fest. Die Unters. wird fortgesetzt. (Erdöl u. Teer 5. 421—24. Aug. 1929. Berlin, Lab. Cheminova.)

Frederick D. Rossini, Wärmekapazitäten in einigen wäßrigen Lösungen. Aus den Daten von Richards u. Mitarbeitern werden für wss. Legg. von HCl, NaOH, Essigsäure, Na-Acetat, CaCl<sub>2</sub>, BaCl<sub>2</sub>, CaSO<sub>4</sub>, Citronensäure, Mono-, Di- u. Trinatriumcitrat die scheinbare mol. Wärmekapazität des gel. Stoffes, die partiale mol. Wärmekapazität des gel. Stoffes u. des W. berechnet u. die Resultate im Hinblick auf die Deutung des Verh. von Ionen u. Moll. in wss. Leg. u. auf ihre Beziehung zur Debyehückelschen Theorie der starken Elektrolyte diskutiert. (Bureau Standards Journ. Res. 4. 313—21. Febr. 1930.)

#### A<sub>3</sub>. Kolloidchemie. Capillarchemie.

H. R. Kruyt, Probleme der modernen Kolloidchemie. VIII. (VII. vgl. C. 1930. I. 3165.) Vf. beschließt seine bisherigen orientierenden Übersichten mit einer kurzen Besprechung folgender Probleme: Adsorption, Stäbchen- u. Scheibchensole, Thixotropie, Emulsionen, das Gelatinieren. (Chem. Weekbl. 27. 241—44. 19/4. 1930. Utrecht, van't-Hoff-Labor.)

Hans Pallmann, Die Wasserstoffaktivität in Dispersionen und kolloiddispersen Systemen. Die [H'] von Suspensionen u. Kolloiden sollte, wenn das System im Gleichgewicht ist, unabhängig sein von der Konz. der dispersen Phase. Bei colorimetr. ph-Bestst, trifft das zu. Elektrometr. Messungen an zahlreichen Suspensionen zeigen, daß das ph des Dispersionsmittels (Ultrafiltrats) allein ein anderes ist als bei Ggw. der dispersen Phase. Saure Suspensionen sind saurer als ihre Ultrafiltrate, alkal. sind alkalischer. Allgemein gilt:  $C_{\rm H}' = C_{\rm H}^0 + K \cdot x$  ( $C_{\rm H}'$  scheinbare H-Ionenkonz. der Suspension,  $C_{\rm H}^0$  H-Ionenkonz. des Dispersionsmittels allein, K Konstante, K Relativ-konz. der Suspension).  $C_{\rm H}^0$  ist unabhängig von der Konz. der dispersen Phase, die Proportionalität von  $C_{\rm H}''$  u. K ist gültig für mittlere Konzz., bei höheren ist die Zunahme von  $C_{\rm H}''$  geringer als von K0. Der "Suspensionseffekt" wird größer mit steigendem Dis-

persitätsgrad. Den Grund für den Effekt sieht Vf. in der Wirksamkeit der die Kolloidteilchen umgebenden "Schwarmionen" H+ u. OH-. Neutralisation dieser Schwarmionen (H+z.B. mit NaOH) verringert den Effekt. Es wird die H-Ionenkonz. von Suspensionen aus der Geschwindigkeit der Rohrzuckerinversion bestimmt. Auch hier gilt die obige Beziehung. Das inversometr. bestimmte ph stimmt im allgemeinen mit dem elektrometr. gemessenen überein. Bei locker koagulierten Suspensionen ist das erstere kleiner. Die Teilchenaggregate enthalten im Innern noch H.-Ionenschwärme, die den dort zirkulierenden Rohrzucker zu invertieren vermögen. Die Micelle (Ultramikron) ist umgeben von einer inneren Schale fest gebundener Ionen u. einer äußeren, lockeren Ionenschale. Das Ultramikron mit Anioneninnenschale zeigt Kationenumtausch u. umgekehrt. Der Ionenumtausch bei Elektrolytzusatz wird bestimmt. Er ist um so stärker, je größer die Erniedrigung des elektrokinet. Potentials durch die ausgetauschten Ionen ist. Es folgen theoret. Betrachtungen über den Bau der Doppelschicht u. das Verh. der Ionen in der Außenschale besonders über deren Aktivität. Die H-Ionenaktivität eines dispersen Systems ist danach:  $a_t = \bar{a}_d + a_0$  [ $a_t = \text{H-Ionenaktivität}$ des dispersen Systems,  $\bar{a}_d = \text{mittlere Aktivität der dispersen Phase, } a_0 = \text{die des}$ Dispersionsmittels]. Die oben gegebene Beziehung wird theoret. abgeleitet. (Kolloidchem. Beih. 30. 334-405. 15/4. 1930.)

Heinrich Kraut, Hydrate und Hydrogele. Eine Zusammenfassung der in den Ber. Dtsch. chem. Gcs. erschienenen Arbeiten von WILLSTÄTTER u. KRAUT über dieses Thema. In den wasserreichen Gelen des Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub> u. SiO<sub>2</sub> liegen Gemische wohl definierter Hydrate vor. Durch geeignete Herstellungsweise kann ein einziges Hydrat dargestellt werden. Den Hydratwassergeh. kann man mit Hilfe des Aceton-Extraktionsverf. bestimmen. Auch Veränderungen, die das Gel erleidet, werden konstitutionschem. erklärt. (Kolloid-Ztschr. 49. 353—61. Dez. 1929. Dortmund, Kaiser Wilhelm-Inst. f. Arbeitsphysiologie.)

R. SCHMIED.

A. Simon und O. Fischer, Beiträge zur Kenntnis von Hydrogelen. VI. Mitt. Über den Übergang von Hydratwasser in Adsorptionswasser bei mechanischer Zerkleinerung von Krystallhydraten. (V. vgl. C. 1929. I. 1544.) Im Anschluß an Verss, von Hagiwara (vgl. C. 1923. I. 1561) wurden Unterss. über die Art der W.-Bindung beim Aluminiumhydroxyd ausgeführt. Ein nach Bonsdorf (vgl. Ann. Physik 27 [1833]. 275) hergestelltes Präparat (1) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3 H<sub>2</sub>O wurde im Tensieudiometer bei 10 mm Hg Vergleichsgewichtsdruck dem isobaren Abbau unterworfen. Die Einstellung der Gleichgewichte erfolgte sehr langsam, so daß die Aufnahme eines Zustandsdiagrammes 4 bis 5 Monate dauerte. Der Abbau wurde deshalb nicht bis zum Ende fortgeführt u. bei einer Bodenkörperzus. ca. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·1 H<sub>2</sub>O abgebrochen. Ein anderer Teil des gewonnenen Aluminiumhydroxyds wurde mit reinem Quarzsand 1 Std. lang unter W. verrieben. Das resultierende Präparat (2) zeigte die Zus. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2,78 H<sub>2</sub>O, es wurde unter den gleichen Bedingungen wie Präparat 1 dem isobaren Abbau unterworfen. Ein Vergleich der Kurven von 1 u. 2 zeigt, daß sich die Verhältnisse der W.-Bindung stark geändert haben, u. daß durch das Verreiben ein tiefgehender Eingriff erzielt wurde. Während Praparat 1 die für den Zerfall eines ehem.-stöchiometr. konstruierten Hydrats typ. Treppenkurve liefert, ist der Abbau bei Prāparat 2 oberhalb der Zus. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2,2 H<sub>2</sub>O nur unter starker Temp.-Steigerung durchzuführen. Der Verlauf der Kurve spricht dafür, daß sich 2 Systeme überlagern. Neben viel chem. gebundenem W. scheint auch kolloid gebundenes W. vorzuliegen, dessen Abgabe dauernde Temp.-Steigerung erfordert. Die Tatsache, daß trotz des Verreibens unter W. der W.-Geh. von 3 auf 2,78 Moll. zurückgeht, zeigt, daß starke Eingriffe chem. Art ins Gitter stattgefunden haben. Die Verss. der Vff. bestätigen nicht die von HAGIWARA (l. c.) entwickelten Vorstellungen. Wie SIMON u. THALER (vgl. C. 1927. I. 2808) bei den Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Hydraten gezeigt haben, scheinen auch sehr kleine Krystalle Capillaren auszubilden, wodurch eine Überlagerung von chem. gebundenem u. capillar absorbiertem W. bedingt wird. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 185. 101—06. 10/12. 1929. Stuttgart, Techn. Hochschule.)

WRESCHNER.

A. Simon, O. Fischer und Th. Schmidt, Beiträge zur Kenntnis von Hydrogelen. VII. Mitt. Über Chromioxydhydrate. (VI. vgl. vorst. Ref.) Zum weiteren Studium der Systeme Metalloxyd-W. wurde das hydrat. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> untersucht. Vff. versuchen Methoden zu finden, mit deren Hilfe die meist schr langsam (über geolog. Zeiten) erfolgende Alterung abgekürzt werden kann, um zu entscheiden, ob das untersuchte Oxyd befähigt ist, das W. stabil ehem. zu binden. Zur Entscheidung der Art der W.-Bindung, der Alterungszustände u. der Feststellung von etwa vorhandenen chem. Verbb. wurden

Dampfdruck-Konz.-Temp.-Diagramme u. Röntgenogramme aufgenommen, u. cs wurden Peptisations- u. Lösungsverss. ausgeführt. Nach der Habenschen Anschauung (vgl. C. 1926. I. 2655) ist der physikal. Zustand gefällter Gele eine Funktion zweier Faktoren, der Häufungs- u. der Ordnungsgeschwindigkeit. Eine gittermäßige Anordnung besitzt geringere freie Energie als ein regelloses Moll.-Aggregat, deshalb strebt das ursprünglich amorphe System zum Minimum der freien Energie u. bildet endlich ein stöchiometr. definiertes Hydrat oder ein wasserfreies krystallin. Oxyd. Um die verschiedenen Entwicklungstypen dieses Alterungsweges zu erfassen, wurden die Vers.-Präparate unter verschiedenen Bedingungen von Konz., Temp. u. Druck hergestellt. Das Alterungsziel des Systems Cr2O3-W. scheint das sehr stabile Chromioxydmonohydrat zu sein, wobei die Frage eines intermediären Trihydrats vorläufig offen gelassen werden muß. Wie vor allem die Peptisationsvorgänge zeigen, ist das Alterungstempo u. besonders das Krystallisationsvermögen bei den Chromioxydhydratgelen extrem klein. Vielleicht läßt sich zwischen zwei Alterungsvorgängen unterscheiden. Der eine bedingt eine Verringerung der akt. Oberfläche u. eine Lockerung des kolloid gebundenen W., er verläuft langsam, aber doch über Zeiten, die der Beobachtung zugänglich sind. Der zweite Alterungsvorgang bewirkt eine krystalline Anordnung der Hydrate u. läßt begl. der Krystallisation auch nach Jahren noch keine Fortschritte erkennen, dieser Vorgang kann durch Druckerhitzung wesentlich gefördert werden. Schlüsse auf den Alterungsweg können aus den Verss. der Vff. nicht gezogen werden, auch kann nicht entschieden werden, ob die Gele über  $\mathrm{Cr_2O_3}$  u. W. erst sekundär ein Monohydrat ausbilden. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 185. 107—29. 10/10. 1929. Stuttgart, Techn. Hochschule.) WRESCHNER.

A. Simon und O. Fischer, Beiträge zur Kenntnis von Hydrogelen. VIII. Mitt. Über Zirkondioxydhydrate. (VII. vgl. vorst. Ref.) Die Problemstellung u. Vers.-Anordnung waren die gleichen wie bei den Chromioxydhydraten. Man kann schließen, daß die Endprodd. der Alterungsreihe wasserfreies ZrO2 neben freiem W. liefern werden, was durch die oxyd. Naturvorkk. des Zr bestätigt wird. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 185. 130—43. 10/12. 1929. Stuttgart, Techn. Hochschule.)

WRESCHNER.

nis von Hydrogelen. Über Bleidioxydkydrate. Im Anschluß an frühere Arbeiten des Vf. A. Simon, Beiträge zur Kenntnis von Hydrogelen. Mitt. (VIII. vgl. vorst. Ref.) Im Anschluß an f über Chromioxyd- u. Zirkondioxydhydrate wurde das hydrat. Bleidioxyd untersucht. Die zu den Unterss. verwendeten Praparate wurden nach verschiedenen Methoden hergestellt: a) in der von WERNICKE (Pogg. Ann. 141 [1870]. 109 [I]) angegebenen Weise aus Natriumbleitartrat, b) durch Hydrolyse aus Natriumplumbat, c) durch Säurezers. des Natriumplumbats, d) durch Druckerhitzung aus Natriumplumbat. Die Unters. der Dampfdruckkurven läßt keinen Zweifel mehr darüber, daß man es bei dem WERNICKEschen Hydrat in erster Linie mit einem Kolloid zu tun hat, u. von dem Vorliegen der Metableisäure in dieser Verb. keine Rede sein kann. Die Diagramme der anderen Praparate zeigen denselben Charakter, wie er von den zahlreichen Unterss. an anderen kolloiden Metalloxydhydraten bekannt ist. Es wurden die Bildungswärmen der Systeme PbO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O festgestellt, u. die verwendeten Präparate wurden mkr., ultramkr. u. röntgenograph. untersucht. Aus allen Unterss. geht hervor, daß es bei den auf verschiedenste Weise hergestellten Präparaten nicht gelungen ist, wasserreiche Systemo herzustellen. Meist ist das Molverhältnis PbO<sub>2</sub>: H<sub>2</sub>O größer als 1, PbO<sub>2</sub> ist also außerordentlich lyophob. Mit der Alterung ist stets eine W.-Lockerung vorhanden, der Endzustand der Alterung ist das wasserfreie Dioxyd, auch in der Natur wird das PbO2 nur als wasserfreies Schwerbleierz oder Plattnerit gefunden. Das Bleidioxydhydrat verhält sich bzgl. der Alterung wie seine Homologen. Auch die Auffassung, daß die W.-Bindung bei den Vertretern der 4. Gruppe in erster Linie durch kolloidale Eigg. bedingt ist, wird beim Ph-Dioxyd bestätigt. Die W.-Bindung erfolgt nach den gleichen Gesetzmäßigkeiten wie beim Zr- u. Th-Dioxyd. Bei allen dreien dürften chem. konstitutive Kräfte völlig fehlen, jedoch insofern ein individueller Einfluß vorhanden sein, als das Lösungs- (osmot. Bindungs-)vermögen für W. bei den einzelnen hinsightlich der Mengensphieden ist. (Ztechn engenen alle Chem. 198. 200. 200. 201. sichtlich der Menge verschieden ist. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 185. 280-99. 8/1. Stuttgart, Techn. Hochschule.) WRESCHNER.

I. I. Shukow und W. F. Matussewitsch, Über den Einfluß der Temperatur auf den isoelektrischen Punkt. In einer früheren Mitteilung (vgl. C. 1927. I. 408) berichteten Vff. über eine genaue Best.-Methode des isoelektr. Punktes mittels der elektrometr. Titration. Nun wird der Einfluß der Temp. untersucht, wobei die Bestst. des isoelektr. Punktes der Gelatine 1. durch elektrometr. Titration von Säure mit Lauge in Ggw.

variierender Gelatinemengen, 2. durch p<sub>H</sub>-Bestst. in Gelatinelsgg. verschiedener Konz. unter allmählicher Säurczugabe erfolgten. Die Messungen wurden bei 30 u. 40° ausgeführt u. zeigten, daß in diesem Temp.-Intervall der isoelektr. Punkt temperaturunabhängig ist (p<sub>H</sub> = 5,24). — Die H-Ionenverteilung im sauren Gebiet ändert sich nicht mit der Temp., im alkal. Gebiet jedoch wächst mit Temp.-Erhöhung die Anzahl der an 1 g Gelatine gebundenen OH-Ionen. (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 61. 1683—89. 1929. Leningrad, Labor. f. phys. Chem. d. Chem.-pharm. Fak. d. mediz. Inst.)

Wolfgang Pauli und M. Wittenberger, Zur Kenntnis der Nebenionenwirkung bei der Elektrolytkoagulation der Kolloide. Bei der Elektrolytflockung von Kolloiden stand bisher im Mittelpunkte der Betrachtung immer das Studium des Einflusses der entgegengesetzt geladenen Ionen (Gegenionen). Dieso Arbeit bezieht sich auf die Wrkg. der gleichgeladenen Ionen (Nebenionen). Die Flockung von positiven Eisenoxydsolen nach Elektrolytzusatz wird an Viscositätsmessungen zeitlich verfolgt. Es wird gefunden, daß die Kationen in der Reihenfolge Li < Na < K < Rb < NH<sub>4</sub> < Ag < Mg < Ca < Sr < Ba < La die Wrkg. des Gegenions hindern. Eine Erklärung dieser hemmenden Wrkg. des Nebenions finden die Vff. nicht in der Möglichkeit, daß die durch das Gegenion entladenen Kolloidionen durch das Nebenion wieder aufgeladen werden könnten, sondern in der Wahrscheinlichkeit, daß die Flockung weniger durch die Konz., als durch die Aktivität des flockenden Ions beeinflußt wird u. sie sehen die Wrkg. der Nebenionen darin, daß durch dieselben die Aktivität der Gegenionen verringert wird. (Kolloid-Ztschr. 50. 228—41. März 1930. Wien, Univ., Inst. f. med. Kolloidehemie.)

M. L. Anson und A. E. Mirsky, Proteinkoagulation und ihre Umkehrung. Die Herstellung von vollständig koaguliertem Hāmoglobin. Dasselbe Alkali, das ein Protein unter Verlust der W.-Löslichkeit denaturiert, verändert das denaturierte Protein allmählich unter Erhöhung der W.-Löslichkeit; eine durch Alkalidenaturierung viscoser gewordene Proteinlsg. wird nachher durch das Alkali allmählich weniger viscos; diese sekundären Wrkgg. der denaturierenden Agenzien sind von der eigentlichen Denaturierung scharf zu unterscheiden. Hämoglobin wird auf folgende Arten koaguliert: 1. durch Säure: 1,3 ccm  $10.85^{\circ}/_{0}$  Lsg. von Pferdehämoglobin auf  $40^{\circ}$  erwärmt, 2 ccm  $^{1}/_{5}$ -n. HCl  $(40^{\circ})$  zugesetzt, nach 3 Min. bei  $40^{\circ}$  3 ccm  $^{1}/_{5}$ -n. NaOH u. 2 ccm  $^{1}/_{5}$ -mol. KH $_{2}$ PO $_{4}$  zugesetzt, geschüttelt u. filtriert; Filtrat beim Arbeiten bei  $40^{\circ}$  klar, bei Zimmertemp. trüb, N-Geh. im Filtrat <0,05 mg/ccm. Ein Mitreißen von nativem Hämoglobin findet nicht statt, auch nicht bei entsprechenden Verss. an Kohlenoxydhämoglobin oder Methamoglobin. Wenn das denaturierte Protein nicht durch Einstellung des pH auf den isoelektr. Punkt, sondern durch (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gefällt wird, so findet bei Hämoglobin, Oxyhamoglobin, sog. nativem Globin, denaturiertem Globin oder Hämoglobin ebenfalls kein Mitreißen von nativem Protein statt. - 2. Durch Hitze: 7 ccm 10,85% ig. Hämoglobinlsg. + 10 ccm W.  $3^1/_2$  Min. in sd. W.-Bad erhitzt, in k. W. abgekühlt, 6 ccm Phosphatpuffer  $p_H = 6.8$  zugesetzt; N-Geh. des Filtrats 0,065 mg N/ccm. Der unimolekulare Verlauf der Hitzekoagulation spricht gegen ein Mitreißen von nativem Protein. — 3. Durch Hitze in saurer Lsg.: Die Ausbeute an l. Protein ist gleich groß (ca. 30°/<sub>0</sub>), wenn die Denaturierung bei 100° oder 80° stattfindet; dies ist ein weiteres Argument gegen die Annahme, daß das aus dem hitzekoagulierten Hämoglobin gewonnene scheinbar native Hämoglobin von undenaturiertem Hämoglobin stammt. -4. Durch Harnstoff: Konz. Harnstofflsgg. denaturieren Proteine u. halten die denaturierten Proteine in Lsg. Wird Hämoglobin in Harnstofflsg. stehen gelassen, so erfolgt nach Entfernung des Harnstoffs durch Dialyse oder Verdünnung Fällung. Die Harnstoffdenaturierung kann viscosimetr. verfolgt werden; die Viscosität steigt erst an u. bleibt dann konstant. - Die Denaturierung des Hämoglobins entspricht derjenigen anderer Proteine u. ist keine Besonderheit des ersteren. Hämoglobin kann durch Schütteln vollständig koaguliert werden. Bei 16-std. Schütteln einer 10% ig. salzfreien Methämoglobinisg, mit dem gleichen Vol. Toluol vollständige Koagulation; bei Verwendung von nur soviel Toluol, als zur Sättigung erforderlich, nur wenig Koagulum. Bei langem Stehen Koagulation auch ohne Schütteln. Hämoglobin scheint wie Eialbumin an Grenzflächen zu koagulieren. Verd. Lsgg. von KJ, KCNS oder Na-Salicylat denaturieren Hämoglobin. Bei Zusatz von Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> zu den alkal. KJ-, KCNS- oder salicylathaltigen Lsgg. oder den mit Harnstoff denaturierten Hämoglobinlsgg. Spek-

trum des Hämochromogens. Eialbumin u. Serumalbumin werden durch Harnstoff gleichfalls denaturiert; bei Serumalbumin scheint eine geringere Harnstoffkonz. zur

Verhinderung der Fällung auszureichen. Denaturiertes, beim isoelektr. Punkt gefälltes Hämoglobin ist in Alkalien u. Säuren, am isoelektr. Punkt in konz. Lsgg. von Harnstoff, KCNS, KJ u. Na-Salicylat oder in weniger konz. ganz schwach sauren oder alkal. Harnstofflsgg. l. Bei der Denaturierung von Hämoglobin oder Eialbumin findet eine Viscositätszunahme von höherer Größenordnung als die mit der Dissoziation l. Proteine verbundene statt. (Journ. gen. Physiol. 13. 121—32. 20/11. 1929. Princeton u. New York, Rockefeller-Inst. f. Medical Res.)

A. E. Mirsky und M. L. Anson, Proteinkoagulation und ihre Umkehrung. Die Umkehrung der Hämoglobinkoagulation. Beim Neutralisieren der sauren oder alkal. Lsg. von vollständig koaguliertem Hämoglobin vollständige Fällung, wird jedoch die Lsg. des denaturierten Hämoglobins vor der vollständigen Neutralisation bei schwacher Alkalität stehen gelassen, so wird bei Neutralisation nur ein Teil gefällt, beim anderen 1. Teil ist die Denaturierung anscheinend umgekehrt. Die Menge des 1. Teils hängt unter sonst gleichen Bedingungen von dem Zustande der prosthet. Gruppe u. der Art des Hämoglobins ab. Bei Rinder-Hämoglobin geringe Ausbeute an l. Hämoglobin aus dem Koagulum, wenn sich das Haem im oxydierten Zustande befindet, größere bei Zusatz von etwas Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, noch größere in Ggw. von KCN. Bei Pferdehämoglobin sowohl bei oxydiertem, als auch bei red. Haem prakt. kein l. Protein, in Ggw. von KCN geben jedoch ca. 30°/<sub>0</sub> des denaturierten Proteins l., krystallines, scheinbar natives Hämoglobin; dabei ist CN' weder an das l. Anfangsprod. noch an das l. Endprod. gebunden. - Die durch Aussalzen des aus koaguliertem Pferdekohlenoxydhämoglobin (HbCO) gewonnenen I. Proteins mit (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erhaltenen Krystalle sind mit denjenigen aus nativem HbCO in Krystallform u. Habitus ident. Das denaturierte HbCO ist in W. bei  $p_H = 6.8$  prakt. unl., die Krystalle sind in Phosphatpuffer  $p_H = 6.8$  leicht zu einer tiefroten Lsg. von anscheinend nativem HbCO l., die bei derselben Temp. koaguliert als die Lsg. von nativem Pferde-HbCO. Bei Zusatz von (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zu der Lsg. des wiedergewonnenen 1. Proteins fällt vor der Krystallisation eine kleine Menge eines anderen Pigments als amorpher Nd. aus; scheinbare Koagulationstemp. der unreinen, noch dieses Pigment enthaltenden Lsg. über 20° niedriger als die des ursprünglichen Proteins. Kein Unterschied zwischen den Absorptionsspektren des nativen u. des wiedergewonnenen l. HbO<sub>2</sub>, HbCO, Methāmoglobin oder Sulfhāmoglobin. Das widergewonnene l. Hämoglobin verbindet sich lose mit  $O_2$  u. kann wiederholt oxydiert u. red. werden, Konstante K des Gleichgewichts  $K = [HbCO][O_2]/[HbO_2][CO]$  mit derjenigen für natives Hämoglobin ident. Die relativen Mengen HbO2 u. HbCO im Gemisch können durch Messung der Lage der a-Absorptionsbande bestimmt werden; diese Lage ist für das ursprüngliche u. das wiedergewonnene l. HbO, u. HbCO dieselbe Funktion der Zus. des Gemisches. (Journ. gen. Physiol. 13. 133-43. 20/11. 1929. New York u. Princeton, Rockefeller Inst. f. Medical Res.)

M. L. Anson und A. E. Mirsky, Proteinkoagulation und ihre Umkehrung. Die Herstellung von unlöslichem Globin, löslichem Globin und Haem. (Vgl. vorst. Ref.) Aus durch Hitze oder Aceton-Säure koaguliertem Globin wurde l., hitzekoagulierbares Globin, das sich mit Haem unter Bldg. von krystallisierbarem Hämoglobin verbindet, gewonnen. - Herst. von unl. Globin u. einer Haemlsg.: Zu 10 ccm eisgekühlter Hämoglobinlsg. werden 10 ccm k. 0,1-n. HCl u. 200 ccm nicht gekühltes Aceton (mit 2 ccm 1-n. HCl) zugesetzt, geschüttelt u. abgesaugt; das Haem-haltige Filtrat wird durch Aceton, verd. Na-Acetat oder Trichloressigsäure nicht gefällt. Das Globin mit Aceton waschen, scharf absaugen u. an der Luft trocknen; Gewichtsverlust bei weiterem Trocknen bei 100° ca. 5°/o. Das trockene Prod. ist prakt. pigmentfrei, ll. in W. zu einer klaren, durch  $^1\!/_3$ Sättigung mit (NH $_4$ )2SO $_4$ vollständig gefällten Lsg. Bei Zusatz von Na $_2$ S $_2$ O $_4$ zu der Alkalilsg. des schwach pigmenthaltigen Globins wird eine geringe Menge Hämochromogen, dessen a-Bande (bei Pferdehämoglobin) ca. 10 Å nach der blauen Seite der a-Bande des Globin-Hämochromogens aus Hämoglobin, Hämin oder saurem Acetonhämin verschoben ist, erhalten, das beim Globin gebliebene Pigment ist daher wenigstens z. T. ein verändertes Häm. Bei Verwendung von Oxalsäure statt HCl bei der Globin-herst. (zu einer 5% g. von HbCO das 10fache Vol. Aceton mit 2,5 g. Oxalsäure in 100 ccm zusetzen) enthält das Globin noch weniger Pigment, u. das Globinhämochromogen daraus hat die  $\alpha$ -Bande in n. Lage, das Öxalsäureglobin ist jedoch für die Herst. des l. Globins weniger geeignet. — Herst. des l. Globins: Bei Neutralisation einer sauren Lsg. des Acetonglobins wird ein Teil, bei 0,4-Sättigung des neutralen Filtrats mit  $(NH_4)_2SO_4$  eine weitere geringe Menge gefällt. Der unl. Teil hat die Eigg. von denaturiertem Protein, ist unl. am isoelektr. Punkt (ca.  $p_H$  8) u. verbindet sich

mit red. Häm zu Hämochromogen. Die in 0,4-gesätt. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> l. Fraktion hat die Eigg. des nativen Globins; l. in dest. W., ausgesalzen durch 0,7-Sättigung mit (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. durch Zusatz von wenig W. wieder aufgel., durch Hitze oder Schütteln koagaliert; mit Häm Verb. zu einer Substanz mit dem Spektrum des Methämoglobins. Das Methämoglobin kann mit Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> zu einem Pigment mit dem typ. Spektrum des red. Hb red. werden; beim Schütteln der red. Hb-Lsg. mit Luft erscheint das Oxyhämoglobinspektrum mit der α-Bande (auf 2 Å genau) in n. Lage. Ausbeute an l. Globin abhängig von der Art der Neutralisation. Bei rascher vollständiger Neutralisation wird fast das gesamte Globin gefällt. Hohe Ausbeute bei Zusatz des Alkalis in 2 Stufen (zuerst bis zur beginnenden Trübung, nach einiger Zeit der Rest) oder, wenn zuerst die Hauptmenge der Säure durch Dialyse entfernt wird. Ausbeute bei der Neutralisationsmethode:  $65^{\circ}/_{\circ}$  (Pferdeglobin), bei der Dialysemethode:  $35^{\circ}/_{\circ}$  (Pferdeglobin)  $80^{\circ}/_{\circ}$  (Rinderglobin). — Herst. des Hāms: Aus der sauren Acetonlsg. kann das Häm ohne Anwendung starker Alkalien in acetonfreier, schwach alkal. Lsg. erhalten werden 1. durch Fāllung mit dem 2fachen Vol. W., Waschen mit W. u. Auflösen durch Zusatz von 1-mol. K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>; 2. besser durch Zusatz von 1º/<sub>0</sub> des Vol. 2-n. Na-Acetatlsg., Waschen des Nd. mit ¹/<sub>15</sub>-mol. KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> u. Auflösen in einem Puffer aus gleichen Teilen Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. NaHCO<sub>3</sub>. Der Nd. kann auch in Aceton-Phosphatlsg. durch Zusatz von 0.5-mol. K. HPO. Zu einer Suspansion von Hām in Aceton in Vadanau auch in Aceton in Vadanau auch zusatz von 0,5-mol. K2HPO, zu einer Suspension von Häm in Aceton u. Verdünnen mit W. gel. u. das Aceton durch Vakuumdest. oder Dialyse gegen K.HPO4-Lsg. entfernt werden. In schwach alkal. Lsg. geht Hām nicht durch Kollodiummembranen, die Hāmoglobin zurückhalten, indem es offenbar hier nicht in Form von Moll. mit 1 Fe-Atom u. einem Mol.-Gew. von 650, sondern in Form von Aggregaten vorliegt. Zwecks unbegrenzter Aufbewahrung des Häms kann der Na-Acetatnd. mit Aceton gewaschen u. an der Luft getrocknet werden; das Pulver ist langsam l. in 0,1-n. NaOH u. in der Aceton-Phosphatlsg., unl. in K2HPO4. (Journ. gen. Physiol. 13. 469-76, 20/3. 1930. Princeton u. New York, Rockefeller-Inst. f. Medical Res.) KRÜGER.

A. E. Mirsky und M. L. Anson, Proteinkoagulation und ihre Umkehrung. Verbesserte Methoden für die Umkehrung der Hämoglobinkoagulation. (Vgl. vorst. Ref.) Die früher beschriebene Technik wird so modifiziert, daß bei Pferde-Hämoglobin 70—75% 1. krystallisierte HbCO wiedergewonnen werden; l. krystallines HbCO wurde aus durch Schütteln, Trichloressigsäure, Hitze, Säure u. Harnstoff koaguliertem HbCO hergestellt. Bei Rinderhämoglobin im allgemeinen noch höhere Ausbeuten als bei Pferdehämoglobin. Eine saure Lsg. von denaturiertem HbCO (10% ig. Lsg. von HbCO + 1 Vol. ½ 1.5.n. HCl 3 Min. bei 0%) scheidet bei schneller, vollständiger Neutralisation mit NaOH prakt. alles Protein ab. Wird zu 4 Voll. der sauren Lsg. des denaturierten Proteins mit 3 Voll. ½ 1.5.n. HCl in der Kälte ein Gemisch von 1 Vol. ½ 1.5.n. NaOH u. ½ 2.0. Vol. 1-n. NaCN zugefügt, so entsteht kein bleibender Nd.; wird nach 1-std. Stehen bei Zimmertemp. 1 Vol. gesätt. (NH4) 2SO4-Lsg. zugesetzt, so bleiben 75% des ursprünglichen Proteins in Lsg., können in krystallisiertes HbCO umgewandelt u. wieder koaguliert werden. Die in Lsg. bleibende Menge hängt von der Zeit des Stehens der CN'-haltigen Lsg. ab; bei Zimmertemp. wird die maximale Ausbeute von 70—75% in 1 Stde., bei 0% in 1 Tag erreicht; bei sofortigem (NH4) 2SO4-Zusatz fallen 90% aus. Die Umkehrung der Denaturierung kann auch ohne Verwendung von CN' bewirkt werden. Ausbeute von 50% an in halbgesätt. (NH4) 2SO4-Lsg. 1. Protein, wenn die saure Lsg. des denaturierten Proteins erst gerade bis zur bleibenden Trübung, dann nach einiger Zeit (2 Stdn.) vollständig neutralisiert, oder wenn die HCl durch Dialyse entfernt wird; analoge Ergebnisse mit Globin. Werden zu 10 cem 10% ig. HbCO-Lsg. 25 cem W. u. 10 cem 20% ig. Trichloressigsäure zugesetzt, zentrifugiert, die überstehende Fl. mit NaOH titriert, zu dem in 25 cem W. suspendierten Nd. ein Gemisch von 0,5 cem 1-n. KCN u. einer der beim Nd. verbliebenen Säure äquivalenter Menge ½-n. NaOH zugesetzt, so tritt sofortige Auflösung ein; nach 1½ Stdn. werden durc

S. L. Pupko, Viscosimetrische Untersuchungen der Hämoglobinkoagulation. I. Die Koagulation von Hämoglobin (MERCK) in wss.-alkoh., KCl oder KBr enthaltenden Lsgg. wird bei verschiedener A.- u. Salzkonz. viscosimetr. verfolgt. Die Wrkg. von KCl u. KBr ist gleich. Die Koagulation beginnt bei um so kleineren A.-Konzz., je größer die Elektrolytkonz. ist; das Prod.: cem A. × Elektrolytkonz. ist für nichtkoagulierende Grenzgemische ungefähr konstant. (Kolloid-Ztschr. 49. 150—53. 1929. Charkow, Artem-Univ.)

Erich Manegold, Über Kollodiummembranen. III. Die Dialyse durch Kollodiummembranen und der Zusammenhang zwischen Dialyse, Diffusion und Membranstruktur. (II. vgl. C. 1928. I. 387.) BJERRUM u. MANEGOLD hatten die Herst. gleichmäßiger Membranen beschrieben (C. 1927. II. 907) u. deren Struktur durch Membrandicke, W.-Geh. u. W.-Durchlässigkeit charakterisiert. Die Experimente hatten für eine Membranstruktur gesprochen, die in spaltförmigen, auf alle Richtungen verteilten Capillaren bestand. Nun wurden Dialysenmessungen vorgenommen. Es wurde gefunden, daß man aus der Dialysekonstanten eines Stoffes dessen Diffusionskonstante berechnen kann, wenn man für wasserreiche Membranen die unregelmäßige Spaltstruktur, für wasserarme die unregelmäßige Porenstruktur zugrunde legt. Die Dialyseverss. wurden mit den früher beschriebenen Kollodiummembranen u. Lsgg. von Rohrzucker, Harnstoff u. Salzsäure durchgeführt. (Kolloid-Ztschr. 49. 372—95. Dez. 1929. Kopenhagen, Kgl. Tierärztl. u. Landwirtsch. Hochsch. u. Göttingen, Univ., Allgem. Chem. Inst.)

Erich Manegold und Remigius Hofmann, Über Kollodiummembranen. IV. Die Durchlässigkeit der Membranen für Wasser. (III. vgl. vorst. Ref.) Mit einer neuen Apparatur werden gleichmäßige Kollodiummembranen dargestellt, die wie früher (C. 1927. II. 907) nach W.-Geh., W.-Durchlässigkeit u. Membrandicke charakterisiert werden u. deren Porenradius wie früher berechnet wird. Als "spezif. Durchlässigkeit" wird das Prod. aus W.-Durchlässigkeit, Membrandicke u. Viscosität bezeichnet u. als charakterist. Membrankonstante erkannt. — Setzt man zum Alkogel Aceton zu, so ergeben sich trotz gleichen W.-Geh. sehr durchlässige Membranen. Ursache dieser größeren Durchlässigkeit kann sein: Der Übergang der Poren- in die Spaltstruktur, das Wachsen der Porenradien auf Kosten ihrer Anzahl, oder auch der Übergang einer ungeordneten Struktur in eine geordnete. — Es wird sodann die Abnahme der spezif. W.-Durchlässigkeit mit der Filtrationsdauer festgestellt u. zurückgeführt entweder auf eine teils elast., teils plast. Deformation der Membran infolge der Kompression oder auf eine Verstopfung der Poren durch Verunrenigungen oder auf eine Verschleimung der Membranoberfläche. — Ein Temp.-Einfluß (1—22°) auf die Membranstruktur konnte nicht beobachtet werden. (Kolloid-Ztschr. 50. 22—39. Jan. 1930. Göttingen, Univ., Allgem. Chem. Inst.)

Erich Manegold und Remigius Hofmann, Über Kollodiummembranen. V. Die spezifische Durchlässigkeit der Kollodiummembranen für molekulardisperse Lösungen. (IV. vgl. vorst. Ref.) Die spezif. Durchlässigkeit für schwachkonz. Elektrolytlsgg. ist immer größer als die reinen W. Mit steigender Elektrolytkonz. wachsen die Werte für die spezif. Durchlässigkeit (NaCl, KCl), sinken u. wachsen wieder (CaCl<sub>2</sub>, SrCl<sub>2</sub>, HCl), bleiben konstant (BaCl<sub>2</sub>); kleiner als die des W. werden sie nur bei Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>COONa; Rohrzucker verringert die Durchlässigkeitswerte des reinen W. erst von ~0,5 m aufwärts. — Abnehmender W.-Geh. der Membran u. großer hydrostat. Druck verkleinern die spezif. Durchlässigkeit. Gedeutet werden die Messungen durch eine Veränderung des ζ-Potentials. (Kolloid-Ztschr. 50. 207—17. März 1930. Göttingen, Univ., Allgem. Chem. Inst.)

Karl Söllner, Zur Erklärung der abnormen Osmose an nicht quellbaren Membranen. II. Teil. (I. vgl. C. 1930. I. 1445.) Die Ergebnisse der Unters. führen zu folgenden Sätzen: 1. An einer Membran, die zwischen zwei verschieden konz. Lsgg. desselben binären Elektrolyten eingeschaltet ist, kommt bei gleicher Beweglichkeit beider Ionen in freier Lsg. nur abnorme positive Osmose zustande. — 2. Ist die in freier Lsg. schneller wandernde Ionenart auch jene, die den beweglichen Teil der Doppelschicht in den Poren bildet, so kann nur abnorme positive Osmose eintreten, aber nicht negative. — 3. Ist aber die in freier Lsg. langsamer wandernde Ionenart im beweglichen Teil der Helmholtz-Schicht vorherrschend, so kann es, je nach der Weite der konkurrierenden Poren einer Membran entweder zu abnormer negativer oder positiver Osmose kommen. (Ztschr. Elektrochem. 36. 234—41. April 1930. Berlin-Dahlem, Kais.-Wilh.-Inst. f. phys. Chem. u. Elektrochem.)

Yozo Kobayashi, Über die Adsorption eines Gases. Theoret. Betrachtungen über die Gleichgewichtsbedingungen bei der monomolekularen Adsorption eines Gases an einer festen Oberfläche. (Bull. Inst. physical chem. Res. [Abstracts], Tokyo 2. 71 bis 72. 1930.)

L. WOLF.

J. B. M. Herhert, Die Sorption von Gasen an Krystalloberflüchen. Der zeitliche Verlauf der Sorption von NH<sub>3</sub> u. SO<sub>2</sub> an NaCl u. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Saphir) wird bei 0° u. verschiedenen konstanten Drucken studiert. Auch nach mehreren Wochen ist die Sorption

noch nicht beendet, ein Gleichgewichtspunkt kann daher nicht extrapoliert werden. Die vollständigen Sorptionsisothermen sind S-Kurven. — Die Entgasung verläuft rascher, die sorbierten Gasmengen sind aber, wenn gleiche Drucke verglichen werden, bei abnehmendem Druck größer als bei zunehmendem Druck. (Trans. Faraday Soc. 26. 118-27. März 1930. Manchester, Chem. Dep. Victoria Univ.)

W. Krestinskaja, Über die langsame Adsorption von Essigsäure, Benzoesäure und Krystallviolett aus Wasserlösungen durch Kohle. Benzoesäure wird von Kohle irreversibel sorbiert. Essigsäure u. Benzoesäure werden im Falle einer Kohlesättigung in äquivalenten Mengen sorbiert. Die langsame Sorption dieser beiden Säuren hat ihre Ursache in der Langsamkeit der Diffusion in die innere Oberfläche der Kohle. Krystallviolett wurde nur sehr schwach von Kohle adsorbiert. (Kolloid-Ztschr. 49. 395-406. Dez. 1929. Leningrad, Chem. Lab. d. Pädagog. Hergen-Inst.)

Erhard Landt, Über die Peptisation und Koagulation von aktiver aschefreier Kohle. (Vgl. C. 1929. I. 210.) Im Anschluß an VON KRUYT u. DE KADT (C. 1929. I. 1550) wird kurz über den heutigen Stand unserer kolloidehem. Kenntnis von der akt. Kohlo u. ihrer theoret. Bedeutung berichtet. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 79. 397—409. 1929. Berlin, Inst. f. Zuckerind.) GROSZFELD.

Wolfgang Ostwald, Kleines Praktikum der Kolloidchemie. Mitbearb. von Paul Wolski u. Alfred Kuhn. 7., unveränd. Aufl. Dresden: Th. Steinkopff 1930. (X, 174 S.) gr. 8°.

### B. Anorganische Chemie.

W. Boyd Campbell und O. Maass, Gleichgewichte in Schwefeldioxydlösungen. W. Boyd Campbell und O. Maass, Geeichgewichte in Schwejelahoxyalosungen. Vff. untersuchen die Gleichgewichtsverhältnisse wss. Lsgg. von SO<sub>2</sub>, indem sie die Dampfdrucke u. Leitfähigkeiten von reinsten SO<sub>2</sub>-Lsgg. über ein Temp.-Intervall von 23—135° bei verschiedenen Konzz. bis zu 8°/<sub>0</sub> u. die D.D. wss. Lsgg. bis zu 15°/<sub>0</sub> SO<sub>2</sub> messend verfolgen. Sie kommen zu dem Schluß, daß H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> als Säure an sich wohl eine beträchtliche Stärke besitzt, daß ihre scheinbare Schwäche aber auf den geringen Betrag wirklich vorhandener H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> zurückzuführen ist. Mit steigender Temp. nimmt der Betrag an freiem SO<sub>2</sub> in der Lsg. zu; die [H¹] gewöhnleih angewandter Sulfitlsgg. (Papierfabrikation) ist also sehr gering. (Canadian Journ. Res. 2. 42-64. Jan. 1930. Montreal, Canada, Mc Gill Univ., Labor. f. physik. Chem.) STOCK.

W. N. Ipatjew und A. W. Frost, Über das chemische Gleichgewicht zwischen Phosphin, Phosphor und Wasserstoff. Für die Gleichung  $4\,\mathrm{PH}_3\longrightarrow P_4+6\,\mathrm{H}_2\,(\mathrm{I.})$  bestimmte Drummond (C. 1927. II. 2047) In  $k=\ln{(P_{PH_3}/P_{P_4})^{l_4}}\cdot P_{H_2}^{-l_3}$ ) aus Verss. bei welchen er PH $_3$  bei Tempp. zwischen 300 u. 340° durch eine Quarzröhre leitete. Für 340° unter 0,812 Atm. fand Drummond für  $\ln{k}=0,182$ , also für  $\lg{K}=0,079$  u. für  $\lg{K}_p=4\,\lg{k}=\lg{P^4}_{PH_3}/P_{P_4}\cdot P^6_{H_2}=0,316$ . Nach Verss. der Vff. ist dieser Wert zw. bech

Wert zu hoch.

Vff. synthetisierten PH3 aus den Elementen im Quarzrohr unter Ausschluß von W. Bei 340° u. minimaler Durchleitungsgeschwindigkeit enthielt das Gas 0,03°/0 PH2, was dem Werte lg K, ca. - 13 entspricht. Zur genauen Best. der Konstante der Rk. I. wurde in der Hochdruckapparatur gearbeitet (Abbildung im Original) u. die Durchschnittswerte für lg K, für die Tempp. zwischen 498 u. 354° bestimmt. Sie liegen zwischen — 12,36 u. — 10,95 (ausführliche Tabellen u. Diagramm im Original). Die Wärme der Rk. berechnet sich nach der isochoren Formel zu

 $P_4$  (Dampf) + 6  $H_2 \longrightarrow 4$  PH<sub>3</sub> + 22 660 cal. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **68**. 1104—10. 7/5. 1930. Leningrad, Chem. Inst d. Akad. d. Wiss.) L. WOLF.

M. Hłasko und M. Masłowski, Über die Darstellung von Arsenwasserstoff und Antimonwasserstoff auf elektrolytischem Wege. Zur Darst. von AsH3 u. SbH3 wurde eine Lsg. von Na-Acetat u. Essigsäure zwischen einer Pt-Elektrode u. einer As- bzw. Sb-Glockenelektrode zerlegt. Der Kathodenvorgang ist: 2 Na + 2 CH-COOH =  $2 \text{ CH}_3 \text{COONa} + \text{H}_2$ ,  $2 \text{ Sb} + 3 \text{ H}_2 = 2 \text{ H}_3 \text{Sb}$ ; der Anodenvorgang:  $2 \text{ CH}_3 \text{COO} = \text{C}_2 \text{H}_6 + \text{COONa}$ 2 CO<sub>2</sub>, analog für Arsen. Das entstehende Hydrid wurde in AgNO<sub>3</sub> aufgefangen. Die Ausbeute wächst bei konstanter Elektrodenspannung mit der Stromdichte, fällt bei konstanter Stromdichte mit wachsender Spannung, war optimal bei 55 Volt, 4 Amp. (Kathodenstromdichte 14). Unter gleichen Bedingungen ist die AsH3-Ausbeute besser als bei SbH<sub>3</sub>. Das Verf. ist prakt. ungeeignet, besser ist die Darst. durch Einw.

verd. Säuren auf As- u. Sb-Legierungen. (Roczniki Chemji 10. 240—47. 1930. Wilna, Univ.)

Erich Heymann, Kurt Salomon und R. Kieffer, Reduktion von gelösten Schwermetallsalzen durch Kohle. Adsorptionskohle wirkt auf Schwermetallsalze in wss. Lsg. chem. ein. AuCl<sub>3</sub>-Lsgg. werden in der Kälte durch aschefreie Kohle zu metall. Au reduziert. Die Red. wird in quantitativer Hinsicht untersucht, u. im Zusammenhang damit werden die chem. Grundlagen des Plattner-Verf. erörtert. FcCl<sub>3</sub>-Lsgg. werden durch Kohle glatt zu FeCl<sub>2</sub>-Lsgg. reduziert, wobei ein Teil der Kohle zu CO<sub>2</sub> oxydiert wird. Vff. nehmen an, daß nur solche C-Atome reduzierend wirken, die an akt. Stellen sitzen. Daß die reduzierende Wrkg. dem Kohlenstoff selbst zukommt, u. nicht etwa in der Kohle befindlichen reduzierenden organ. Beimengungen, konnten Vff. durch Verss. mit reiner, nach Tammann aus CCl<sub>4</sub> u. Hg hergestellter Kohle zeigen. Auch Graphit wirkt in geringem Maße reduzierend. Neben der reduzierenden Wrkg. wird die reine Adsorption untersucht. Nach Ansicht der Vff. vermag O<sub>2</sub> bei niedrigen Tempp. (20—100°) in W. suspendierte Kohle teilweise zu oxydieren, wobei das Fe-Salz als Überträger wirkt. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 187. 97—111. 12/2. 1930. Frankfurt a. M., Inst. f. physik. Chemie d. Univ.)

J. P. Wibaut und E. J. van der Kam, Über das Verhalten von amorpher Kohle zu Schwefel verglichen mit dem Verhalten von Diamant und Graphit und der Schwefelkohle von Ciusa. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas. 49. 121—37. 15/1. 1930. — C. 1929. II. 2548.)

R. SCHMIED.

Walter Hellriegel, Strukturprinzipien der Bor-Wasserstoffverbindungen. Vf. geht von dem Prinzip der "autonomen Ableitung" aus, daß nämlich "die der Eigenart des betrachteten Gebietes entspringenden strukturellen Gesetzmäßigkeiten stets aus einer Anzahl einzelner, ihrer Art nach gleichen Daten der summar. Zus. müssen entnommen werden können." Dieses Prinzip führt Vf. zu einem Struktursystem der Borwasserstoffe; der wichtigste Inhalt dieses Systems ist, daß 2 BH<sub>3</sub>-Gruppen durch eine besondere Art von Bindung — Vf. spricht direkt von einer "Borbindung" — zusammengehalten werden. Diese soll damit zusammenhängen, daß bei der BH<sub>3</sub>-Gruppe nur 6 Elektronen vorhanden sind u. eine Mol.-Seite offen ist. An dieser offenen Seite soll dann die Bindung stattfinden, die erklärt werden könne entweder durch "Verknüpfung der K-Schalen der beiden B-Atome ähnlich der Struktur eines H<sub>2</sub>-Mol. oder auch, mehr im Sinne der Kossellschen Theorien, durch die Möglichkeit einer Deformation der K-Schale unter der Wrkg. der Kernladung des anderen Mol.". Dann sei aber ferner auch noch "eine elektrostat.-elektromagnet. Bindung durch die K-Elektronen denkbar, in der die nach der "offenen Seite des Mol. hin wirksame Kernladung des B durch die elektromagnet. Kraft der umlaufenden K-Elektronen so ergänzt wird, daß der Abstoßung der einen die Anziehung der anderen Kraft entgegenwirkt . . . . . . Unter der Annahme, daß B stets dreiwertig ist, werden dann für die bekannten B-Wasserstoffe Strukturformeln abgeleitet, von denen folgende wiedergegeben seien ( ~ bedeutet dabei die "Borbindung"):

Auf Grund dieser Strukturen wird dann auch eine Nomenklatur vorgeschlagen. — Tritt an Stelle von H CH<sub>3</sub>, so sollen die 6 Elektronen um das B abgedrängt u. so die Struktur "geschlossen" werden; infolgedessen könne dann die "Borbindung" nicht mehr stattfinden. An weiteren Beispielen wird dargelegt, wie ein solches Schließen der Struktur auch in anderen Fällen die Ausbildung von "Borbindungen" verhindert. — Weiterhin wird besprochen: Bildungsrkk. der Borwasserstoffe, Fremdrkk. (Anlagerung von NH<sub>3</sub>, Substitutionen usw.). Zum Schluß wird ein Vergleich mit anderen Theorien gegeben; u. a. wird dabei die Anwendbarkeit des Grimmschen Verschiebungssatzes entschieden verneint. Einzelheiten müssen im Original nachgelesen werden. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 185. 65—95. 10/12. 1929. Stuttgart.) KLEMM.

L. Berg, *Über das Lithiumchlorat*. (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] **61**. 1801—05. 1929. Chem. Inst. d. Akad. d. Wiss. — C. **1929**. II. 1389.) Gurian.

- L. Andrieux, Über die elektrolytische Darstellung von Thallium aus seinen Oxyden. Die Tl-Oxyde sind sehr flüchtig u. können deshalb im geschmolzenen Zustande für sich allein nicht elektrolysiert werden. Löst man Tl<sub>2</sub>O in 2 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder in Boraten, so erhält man stabile, klare u. homogene Bäder, die für die Elektrolyse gut geeignet sind. Auch Gemische von Boraten u. Fluoriden der Alkalien oder Erdalkalien können verwendet werden. (Compt. rend. Acad. Sciences 190. 925—27. 14/4. 1930.) WRESCH.
- R. C. Wells, Die Löslichkeit der Nitrate von einigen seltenen Erden im Äther. Zur Befreiung von Uran von seltenen Erden benutzt man manchmal die Extraktion der Nitrate mit Ä., in dem UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ll. ist. Vf. untersucht, wie weit die Nitrate der seltenen Erden in Ä. l. sind. Es zeigte sich, daß die Werte je nach der Vorbehandlung beim Trocknen sehwankten. Am leiehtesten l. sind Th, Y, Nd, Er u. Ce. Die Löslichkeit der übrigen (Zr, La, Pr, Be) ist sehr gering. Immerhin ergeben sich wegen der Löslichkeit eines Teils der Nitrate Schwierigkeiten u. Vf. empfiehlt, die Erden nur mit Oxalsäure (ohne Ammonoxalat!) zu fällen u. das Uran über die Kupferronverb. zu reinigen. Die Unterschiede der Löslichkeiten der Nitrate in Ä. könnte man vielleicht für Trennungen benutzen. (Journ. Washington Acad. Sciences 20. 146—48. 19/4. 1930. U. S. Geological Survey.)

Prafulla Chandra Ray und Purna Chandra Mukherjee, Komplexverbindungen der Chloroferrisäure mit organischen Schwefelverbindungen. (Die Analogie der Goldund Eisenverbindungen). (Vgl. C. 1929. II. 2872; 1930. I. 3423.) Vff. kondensieren FeCl<sub>3</sub> mit (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S u. (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>S)<sub>2</sub> u. erhalten die beiden Verbb. I. HFeCl<sub>4</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>·S·H<sub>2</sub>O u. II. HFeCl<sub>4</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>S)<sub>2</sub>·4 H<sub>2</sub>O. Verb. I. ist hygroskop. u. schmilzt ohne Zers. bei 40°. Sie ist eine starke Säure u. verliert weder HCl noch H<sub>2</sub>O. Das molekulare Leitvermögen ist schr hoch. Verb. II. ist eine braune, sirupartige Lsg., die nicht krystallisiert. Die wss. Lsg. ist stark sauer u. hydrolysiert nicht. Die Prodd., die bei der Einw. von Pyridin, Chinolin u. o-Toluidin auf HFeCl<sub>4</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>·S·H<sub>2</sub>O entstehen, werden beschrieben. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 187. 121—26. 12/2. 1930. Calcutta, Univ. Coll. of Science and Technology.)

Filip Olsson, Über komplexe Uranylfluoride.  $UO_2F_2$  gibt mit den Fluoriden organ. Basen Doppelsalze drei verschiedener Typen:  $MUO_2F_3 \cdot n H_2O$ ,  $M(UO_2)_2F_5 \cdot n H_2O$  u.  $M(UO_2)_3 \cdot F_7 \cdot n H_2O$ . (M = organ. Base.) Vf. stellt folgende komplexe Verbb. her: Pyridinverbb.,  $C_5H_5NHUO_2F_3 \cdot H_2O$  u.  $C_5H_5NH(UO_2)_2F_5 \cdot 3 H_2O$  Chinolinverbb.,  $C_9H_7 \cdot NHUO_2F_3 \cdot H_2O$ , Tetramethylammoniumverb., ( $CH_3$ ),  $N(UO_2)_2F_5 \cdot 2 H_2O$ , Tetramethylammoniumverb., ( $CH_3$ ),  $N(UO_2)_2F_5 \cdot 2 H_2O$ , Tetramethylammoniumverb., ( $C_3H_7$ ),  $N(UO_2)_3F_7 \cdot 2 H_2O$ , Trimethyl-p-tolylammoniumverb.,  $C_7H_7 \cdot NHUO_7H_7 \cdot 2 H_7 \cdot NHUO_7H_7 \cdot NHUO_7H_7 \cdot 2 H_7 \cdot NHUO_7H_7 \cdot NHUU_7H_7 \cdot$ 

F. G. Mann, Die Konstitution von Komplexsalzen. In Verfolg der früher (vgl. C. 1929. II. 1519) entwickelten Ansichten über die Konst. von Komplexsalzen wurde der Körper Tetrachloro- $(\beta,\beta'$ -diaminodiäthylsulfidmonohydrochlorid)-Rlatin hergestellt, welcher opt. akt. ist infolge des asymm. direkt an das Metallzentralatom gebundenen S-Atomes. (Journ. Soc. chem. Ind. 49. 282. 1930. Cambridge, Univ., Chem. Lab.)

N. Parravano, Lezioni di chimica inorganica. Rom: Genio civile 1930. (592 S.) 8º.

# C. Mineralogische und geologische Chemie.

I. Parga und Dolores Lorenzo, Über das Vorkommen von Magnetit und Ilmenit in dem Sand der galizischen Küsten. Sandproben von 42 Stellen der Küste der span. Provinz Galizien werden nach magnet. Aufarbeitung in der Kälte u. in der Hitze auf ihren Geh. an Magneteisenstein u. Titaneisen untersucht. Während Ilmenit sieh in 13 Proben in Mengen über 1 bis 81,5% fand, enthielten nur 3 Proben mehr als

1% Magnetit (3,5, 7,0 u. 82,8%). (Anales Soc. Espanola Fisica Quim. 28. 353—57. April 1930. Santiago, Naturw. Fak., Lab. f. anal. Chem.)

R. K. MÜLLER.

H. Quiring, Sind die Schwefelkieslager von Rio Tinto, S. Domingo und Meggen gleichaltrig? Vf. diskutiert auf Grund der Ähnlichkeit der tekton. Gliederung beider Lagerstätten die Möglichkeit einer Isogenese u. stellt eine vorläufige Zeittafel auf. (Metall u. Erz 27. 229—31. Mai 1930. Berlin-Falkenhain.)

Frank D. Adams, Der Übergang von Materie zwischen festen Körpern unter dem Einfluß von Hitze. Ein neuer Faktor im Prozeß der Metamorphose. Zwei Ziegelsteine wurden nebeneinander im Laboratoriumsofen bei 1430° gebrannt. Der eine Stein (M) bestand aus totgebranntem Magnesit mit wenig Kalk, der andere (S) war eine synthet. Mischung mit Dolomit-Magnesit u. viel Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Nach beendetem Brennen zeigte sich S deformiert, er hatte sich zu M geneigt u. berührte ihn mit einer Kante. M war um die Berührungszone in Farbe u. Zus. verändert, Ca u. Fe waren in beträchtlichem Maße von S nach M übergegangen. Vf. diskutiert eingehend die Zuss. der verschiedenen veränderten Zonen u. die Möglichkeiten für physikal. u. chem. Vorgänge. — Vf. glaubt, daß ähnliche Prozesse eine Erklärung bieten für manche geolog. Metamorphosen, deren Mechanismus noch unbekannt ist. (Canadian Journ. Res. 2. 153—61. Febr. 1930.)

W. A. Silberminz und K. F. Terentjewa, Über die schwefelwasserstoffhaltigen Kalksteine des Donetzbeckens. Vff. haben 500 H<sub>2</sub>S enthaltende Kalksteine des Donetzbeckens untersucht. Die hellfarbigen Kalksorten waren H<sub>2</sub>S-arm, je dunkler diese sind, desto höher ist ihr H<sub>2</sub>S-Geh. Die beim Zerschlagen einen H<sub>2</sub>S-Geruch zeigenden Steine haben den höchsten H<sub>2</sub>S-Geh., aber auch die geruchlosen Kalksorten enthalten H<sub>2</sub>S. (U. S. S. R. Scient.-techn. Dpt. Supreme Council National Economy. Nr. 168. Transact. Inst. Econom. Min. Metallurgy. Nr. 30. 5—56. 1926.)

SCHÖNFELD.

J. F. Reith, Der Jodgehalt von Meerwasser. Die Methoden u. Ergebnisse der

J. F. Reith, Der Jodgehalt von Meerwasser. Die Methoden u. Ergebnisse der Jodbest. im Meerwasser werden einer Kritik unterzogen. Es wird eine Verbesserung der A.-Extraktion der Eindampfrückstände angegeben u. die Titration in essigsaurer Lsg. gefordert. — Der Jodgeh. schwankt nur in den Grenzen von 43,4—69,5 γ/l, organ. gebundenes J konnte nicht sicher nachgewiesen werden. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 49. 142—50. 15/1. 1930. Utrecht, Centraal Labor. voor de Volksgezondheid.) R. Schmied.

L. Wertenstein, W. Bartnicka und J. Biczyk, Untersuchungen über die Radioaktivität der Mineralquellen Südpolens. Die Radioaktivität der untersuchten (49) Quellen übertrifft nicht einige Mache-Einheiten. (Sprawozdania z Prac państwowego Instytutu farmaceutycznego 1926. 12 Seiten. Warschau, Wiss. Ges. Sep.) Schönfeld.

# D. Organische Chemie.

Max Brunner, Über die Oxydation von n-Hexan. II. Der Reaktionsverlauf bei Gegenwart von Oxydationsverhinderern. (I. vgl. C. 1928. II. 2638.) Die Verbrennung des Hexans durch Sauerstoff bei 200—210° zeigt bei Zusatz von 0,3 u. 1°/0 Anilin im Gegensatz zu den l. c. referierten Verss. ohne Anilin eine Induktionsperiode, in der keine Rk. festgestellt werden kann. Nach Ablauf der Induktionsperiode beginnt die zur Bldg. von H<sub>2</sub>O, Peroxyden, Aldehyden, Säuren, CO u. CO<sub>2</sub> führende Hauptrk. Das Anilin wird erst gegen Ende der Induktionsperiode, also beim Einsetzen der Hauptrk. nachweislich oxydiert. (Vgl. Brunner, C. 1927. II. 2642.) Die durch Anilin bewirkte Rk.-Hemmung umfaßt auch die ersten Phasen (W.-Bldg.) der langsamen Verbrennung.—Der früher benutzte App. wurde abgeändert; Einzelheiten s. Original. (Helv. chim. Acta 13. 197—207. 15/3. 1930. Zürich, Techn. Hochschule.)

Der früher benutzte App. wurde abgeändert; Einzelheiten s. Original. (Helv. chim. Acta 13. 197—207. 15/3. 1930. Zürich, Techn. Hochschule.)

Albert Kirrmann und Jean Grard, Über eine anormale Reaktion der Dihalogenmopylene. Um die sehr komplexe Rk. des 1,3-Dibrompropylens mit den RMgX-Verbb. (vgl. Kirrmann, C. 1926. II. 1134) besser zu verstehen, haben Vff. das 3,3-Dichlorpropylen, CH<sub>2</sub>: CH·CHCl<sub>2</sub> (I), untersucht, da die Darst. der Dibromverb. Schwierigkeiten machte. Zuvor wurde festgestellt, daß I,3-Dichlorpropylen (II) mit C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>MgBr genau wie sein Bromanalogon reagiert, daß also die Natur des Halogens belanglos ist. — I: D.<sup>21</sup> 1,169, n<sub>D</sub>.<sup>21</sup> = 1,450, M<sub>D</sub> = 25,52 (ber. 25,32). II: Kp. 109—110°, D.<sup>22</sup> 1,222, n<sub>D</sub>.<sup>22</sup> 1,4735, M<sub>D</sub> = 25,50. — I reagiert mit C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>MgBr anormal, denn es liefert dieselben Prodd. wie II. Isoliert wurden: 1. Hexan (vielleicht von der Darst. des C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>MgBr). 2. 1-Chlorhexen-(I), C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>Cl, Kp. 121—121,5°, D.<sup>22</sup> 0,8872, n<sub>D</sub><sup>22</sup> = 1,4300, M<sub>D</sub> = 34,50 (ber. 34,31). Dibromid, Kp.<sub>13</sub> 107°, D.<sup>24</sup> 1,664, n<sub>D</sub><sup>24</sup> = 1,515, M<sub>D</sub> = 50,39 (ber. 50,30). Die Vinylkonst. des Chlorhexens folgt aus seiner Beständig-

keit gegen C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ONa bei 130°. Dagegen liefert es mit Na Hexen, Kp. 64°, D.<sup>22</sup> 0,672, n<sub>D</sub><sup>22</sup> = 1,388 (diese Rk. vgl. Kirrmann, C. 1926. I. 1960). 3. Nonen-(4), C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>, Kp.<sub>12</sub> 44—46°, D.<sup>22</sup> 0,7287, n<sub>D</sub><sup>22</sup> = 1,4185, M<sub>D</sub> = 43,61 (ber. 43,29). 4. Dodekadien, C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>, Kp.<sub>11</sub> 79—84°, D.<sup>22</sup> 0,779, n<sub>D</sub><sup>22</sup> = 1,444, M<sub>D</sub> = 56,68 (ber. 56,61). Absorbiert 4 Br. Es entstehen noch weitere hochsd. Prodd., welche aber nicht isoliert werden konnten. Die 3 untersuchten Dihalogenpropylene verhalten sich also qualitativ gleich. Nur die quantitative Verteilung der Rk.-Prodd. ist verschieden: Bei I überwiegt das Chlorhexen, bei II das Dodekadien, beim 1,3-Dibrompropylen das Nonen. — Die Resultate lassen sich wie folgt erklären: I u. II sind mesomer, u. ihre Rk. mit C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>MgBr ist eine synion. Rk. (vgl. Prévost, C. 1929. I. 868), d. h. sie bilden dasselbe tripolare Ion + - + CHCl·CH<sub>2</sub>. Letzteres kann das C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> in 2-facher Weise binden, nämlich unter

Bldg. von C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>·CHCl·CH·CH<sub>2</sub> u. CHCl·CH·CH<sub>2</sub>·C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>. Das 1. Prod. reagiert als sek. Allylchlorid weiter unter Bldg. von (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>CH·CH: CH<sub>2</sub> u. C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>·CH: CH·CH<sub>2</sub>·C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>. Das 2. Prod. ist die akt. Form des gegen RMgX beständigen CHCl: CH·CH<sub>2</sub>·C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>. Die Bldg. des Dodekadiens ist weniger klar. (Compt. rend. Acad. Sciences 190. 876—78. 7/4. 1930.)

C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>. Die Bldg. des Dodekadiens ist weniger klar. (Compt. rend. Acad. Sciences 190. 876—78. 7/4. 1930.)

LINDENBAUM.

Geoffrey William Fenton und Christopher Kelk Ingold, Der Einfluß von Polen und polaren Bindungen auf den Verlauf von Eliminierungsreaktionen. VII. Eine allgemeinere Art der Olefinspaltung von Sulfonen. (VI. vgl. C. 1930. I. 1774.) Die in früheren Mitt. beschriebene Zers. von Sulfonen unter dem Einfluß von Alkali zu Olefinen u. Sulfinsäuren:

 $R \cdot CH - CH_2 \cdot SO_2 \cdot Alk \longrightarrow R \cdot CH = CH_2 + Alk \cdot SO_2' + H_2O_2'$ 

bereitete zunächst Schwierigkeiten, wenn R ein größeres Alkyl war oder an dem β-ständigen C-Atom (statt R u. H) zwei Substituenten saßen. Glatt verlief sie hingegen, wenn an Stelle von Hydroxyd Alkalimethylat oder -äthylat verwendet wurde. Die Rkk. wurden bei höchstens 235° ausgeführt, die flüchtigen Prodd. direkt in Brom absorbiert u. als Dibromide isoliert, die Sulfinsäuren als Ag-Salze festgelegt. Untersucht wurde: Phenyl-β-phenäthylsulfon (das bei Verwendung von KOH statt Benzolsulfinsäure Bzl. u. SO<sub>2</sub> gab), Diäthylsulfon, Athyl-n-propylsulfon, Athylisoamylsulfon, Athyl-n-octylsulfon (letztere vier geben als Olefin Äthylen), Diisopropyl- u. Di-n-propylsulfon (die beide Propylen geben), Di-n-butylsulfon, Di-n-octylsulfon, Diisoamylsulfon u. Diisobutylsulfon. — Bisher nicht beschrieben ist das Dibromid des 1-n-Octens, C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>Br<sub>2</sub>, hellgelbes, bald dunkel werdendes Öl vom Kp. 240—242°. (Journ. chem. Soc., London 1930. 705—08. April. Leeds, Univ.)

Christopher Kelk Ingold und Joe Arthur Jessop, Der Einfluß von Polen und

Christopher Kelk Ingold und Joe Arthur Jessop, Der Einfluß von Polen und polaren Bindungen auf den Verlauf von Eliminierungsreaktionen. VIII. Die Methylenund Paraffinspaltung von Sulfonen. (VII. vgl. vorst. Ref.) Es gibt prinzipiell drei Wege der therm. Zers. von Oniumverbb.: Die Olefinspaltung, die Methylenspaltung u. die Paraffinspaltung. Olefinspaltung erleiden normalerweise Ammonium- u. Phosphoniumhydroxyde (sie läßt die Oktetts des Oniumelements u. des KW-stoffrestes unverändert); ist sie unmöglich, so bevorzugen die N-Verbb. die Methylen-, die P-Verbb. die Paraffinspaltung (die Paraffinspaltung ergibt ein Decett für den P, wozu letzterer ja im Gegensatz zum N neigt), bei den Sulfonen werden diesfalls beide Wege begangen, wenn nicht fehlender Wasserstoff am a-ständigen C-Atom die Methylenspaltung unmöglich macht. Als Methylene treten auf Methylen, Phenylmethylen (es entstehen Äthylen u. Stilben) u. Biphenylenmethylen (gefaßt als Biphenyl-o-carbonsäure statt als Dibiphenylenäthen). Bei N-Verbb. ist bisher nur Biphenylenmethylen beobachtet worden. Es lieferte: Diphenylsulfon Bzl., p-Tolyl-(9-phenylfluorenyl)-sulfon Phenylfluoren, p-Tolylfluorenylsulfon Biphenyl-o-carbonsäure u. Fluoren, Dibenzylsulfon Stilben, ebenso Phenylbenzyl- u. Methylbenzylsulfon. Methyl-p-tolylsulfon endlich ergab Äthylen u. Methan.

Versuche. p-Tolylfluorenylsulfon, C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>S. Aus 9-Bromfluoren u. p-toluol-sulfinsaurem Na (Dihydrat) in A. Irisierende Platten, F. 226—227°. — p-Tolyl-[9-phenylfluorenyl]-sulfon, C<sub>26</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>S. Aus p-toluolsulfinsaurem Na u. 9-Phenyl-9-bromfluoren (Darst. aus 9-Phenylfluorenol mit Eg.-HBr, F. 101—101,5° aus Lg.) in sd. Bzl. Aus Bzl. Nadeln, F. 211—212°. — Bei der therm. Zers. von Diphenylsulfon (mit KOH) entstehen primär Bzl. u. Benzolsulfonsäure; aus p-Tolyl-[9-phenylfluorenyl]-sulfon wurden erhalten Toluol, 9-Phenylfluoren, etwas Kresol u. p-Toluolsulfinsäure, ferner

ein amorphes Prod. (C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>)<sub>4</sub>, möglicherweise ident. mit dem von Nef (Liebigs Ann. **309** [1899]. 168) aus Triäthylamin u. Triphenylbrommethan erhaltenen. — p-Tolyl9-fluorenylsulfon ergab Toluol, Fluoren, Kresol u. Biphenyl-o-carbonsäure (die auch aus Dibiphenylenäthen u. h. konz. Kalilauge entsteht), endlich p-Toluolsulfinsäure. — Phenylbenzylsulfon gab Stilben, Bzl., Toluol, SO<sub>2</sub> u. Phenol, Dibenzylsulfon Toluol, Stilben u. SO<sub>2</sub>, Benzylmethylsulfon außer letzteren drei noch Methansulfinsäure, Ag-Salz, CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>SAg. p-Tolylmethylsulfon lieferte Toluol, p-Kresol, p-Toluolsulfinsäure u. Gas (das Methan, Äthylen u. H<sub>2</sub> enthielt). (Journ. chem. Soc., London 1930. 708 bis 713. April. Leeds, Univ.) BERGMANN.

Christopher Kelk Ingold und Joe Arthur Jessop, Der Einfluß von Polen und polaren Bindungen auf den Verlauf von Eliminierungsreaktionen. IX. Isolierung einer Substanz, die vermutlich eine semipolare Doppelbindung unter Beteiligung von Kohlenstoff enthält. (VIII. vgl. vorst. Ref.) Vff. haben früher (C. 1930. I. 1774) die Farbe der wss. Lsgg. von 9-Fluorenyltriäthyl- u. -trimethylammoniumhydroxyd auf die An-wesenheit einer Verb. I mit semipolarer Doppelbindung zurückgeführt, die aber nicht hatte isoliert werden können. In Übereinstimmung mit Erwartungen, die sich auf den Vergleich der Sulfoxyde mit den Aminoxyden gründeten, gelang jetzt die Synthese der zu I analogen Verb. II aus 9-Fluorenyldimethylsulfoniumbromid (III) u. Alkali. III entstand aus 9-Bromfluoren u. Dimethylsulfid in Nitromethan (vgl. RICHARDSON u. SOPER, C. 1930. I. 2); die stärkere Basizität gegenüber n. Sulfoxyden drückt sich in der Additionsfähigkeit für HCl aus

I  $C_0H_4$   $C_0H_4$  9-Oxyfluoren. — Dimethylsulfonium-9-fluorenylidid, C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>S (II). Aus dem vorigen mit Alkali oder NH<sub>3</sub> in W. Gelbe Blättchen, F. 70—75° (Zers.). Zersetzlich, besonders in Lsg. Addiert HCl zu dem III entsprechenden Chlorid. (Journ. chem. Soc., London 1930, 713—18. April. Leeds, Univ.)

Bertil Englund, Die Reaktion zwischen mehrwertigen Alkoholen oder Phenolen und Arsenverbindungen, speziell Arsonessigsäure. II. (I. vgl. C. 1929. II. 417.) Nach der in der I. Mitt. beschriebenen Methode wurden folgende Glykole untersucht: Butan-1,2-diol, Kp. 189-191°; 2-Methylpropan-1,2-diol, Kp. 180-183° (Isobutylendibromid, 1,2-diol, Kp. 189—191°; 2-Methylpropan-1,2-diol, Kp. 180—183° (Isobutylendibromid, Kp. 148—149°); meso-Butan-2,3-diol, Kp. 184°; racem.-Butan-2,3-diol, Kp. 178—182°; Butan-1,3-diol, Kp. 205—208°; Pentan-1,4-diol, Kp. 220°; Hexan-2,5-diol, Kp. 218° u. Dekan-1,10-diol, aus A. F. 71°. Die Werte für L<sub>s</sub> (Zahlen für Messungen mit Arsonessigsäure als Bodenkörper, vgl. I. Mitt.) sind in einer Tabelle zusammengestelt. Aus den Resultaten folgert Vf.: (1) \( \alpha\)-Glykole haben bedeutend größere Wrkg. auf die (R R OH)

C—OH

CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>

C—OH

Löslichkeit der Arsenverbb. als andere Glykole: (2) Die Einführung von Alkylradikalen erhöht die Wrkg., Anzahl u. Stellung der Substituenten üben einen deutlichen Einfluß aus u. (3) Stereoisomere haben verschiedene Wrkg. Der Reaktionsmechanismus wird durch die Gleichgewichte I u. II dargetan, in denen angenommen wird, daß sich die Hydroxyle für die in Frage kommenden Rkk. (außer der behandelten noch die Borsäure- u. Acetonrk.) zunächst auf eine gewisse minimale Entfernung nähern müssen u. daß erst dann die eigentliche Umsetzung einsetzt. Die Leichtigkeit dieser Annäherung ist weitgehend von der Konfiguration des Mol. abhängig. Wie oben wurden ferner Lsfür Phenol, 1,2,4-Dinitrophenol, 1,2,6-Dinitrophenol, Brenzeatechin, 4- u. 3-Nitrobrenzeatechin bestimmt, desgleichen für Dimethylacetyl-α-glykol, Tritanol, Acetylaceton, Saligenin, Äthylenmercaptan, Dimethylglyoxim u. β- u. γ-Benzaldoxim. Eine Untersuchungsreihe mit As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als Bodenkörper in W. wurde an Äthylenglykol, Trimethylenglykol, Pinakon, d-Weinsäure, Erythrit, Mannit u. Euleit ausgeführt.Im Verlaufe der Arbeit wurden präparativ hergestellt: Aus 2 Moll. Pentaerythrit u. 1 Mol. As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Pentaerythritarsenigsäure, C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub> As, F. 102—103°, nach III zu formulieren; aus 2 Moll. Erythrit u. 1 Mol. As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Erythritarsenigsäure, viscose Fl. vom Kp. ca. 160°, erstarrt bald glasig, u. schließlich aus 4 Moll. Pinakon u. 1 Mol. As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Lipinakonarsenigsäure, C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>O<sub>4</sub>As, aus Chlf. F. 110°, nach IV zu formulieren. (Journ. prakt. Chem. [2] 124. 191—208. Jan. 1930.)

Hans Ramser und Egon Wiberg, Über den Reaktionsverlauf der Bildung von Borsäureestern aus Borhalogeniden und Athern. I. Mitt. Nach den Unterss. der Vff. verlief die Bldg. von Borsäureestern aus Borhalogeniden u. Äthern über eine ganze Reihe von Zwischenstufen, wobei die einzelnen Halogenatome des Borhalogenids über die entsprechenden Ätherverbb. nacheinander durch Alkoxylgruppen ersetzt wurden. Bei Anwendung von Borchlorid u. A. bildete sich zunächst eine Ätherverb. I, die sich bei schwachem Erwärmen in die hypothet. Form II umlagerte; diese spaltete aber wegen Überschreitung der Koordinationszahl 4 des B unter Bldg, des Esters III Äthylchlorid ab. Der isolierte Ester III verband sich mit einem weiteren Ä. zur Verb. IV, die sehr unbeständig war, sich bereits bei Zimmertemp. in die hypothet. Form V umlagerte u. dabei eine Spaltung in die Borchlorid-Ätherverb. I u. den noch nicht isolierten Ester VI crlitt. Der weitere Rk. Verlauf wird vielleicht so vor sich gehen, daß über eine Ätherverb.  $[BCl(O \cdot R)_2]_n$ ,  $OR_2$  hinweg (n = 1 oder 2) der Ester  $B(O \cdot R)_3$ entsteht. Beim Erwärmen des Esters III spaltete dieser für sich C2H5Cl ab u. ging dabei in BOCl über, das noch nicht isoliert werden konnte, leicht in BCl3 u. B2O3 zerfiel u. daher bisher nur im Gemisch mit  $B_2O_3$  erhalten wurde. Die Ätherverb. IV ist von besonderem valenzchem. Interesse, weil sie den ersten Fall einer Verb. mit sechswertigem O darstellt.

Versuche. Verb.  $BCl_3$ ,  $O(C_2H_5)_2$  (1). Zur Darst. wurde ein dest. Gemisch von  $BCl_3$  u. Ä. im Vakuum ganz langsam erwärmt, dann auf Zimmertemp. gebracht u. überschüssiges Gas schnell abdest. F.  $56^{\circ}$  (geringe Zers.). Beim Erhitzen auf  $70^{\circ}$  trat Zers. ein zu Äthylchlorid u. dem Ester  $BCl_2OC_2H_5$ . — Verb.  $BCl_2 \cdot O \cdot C_2H_5$  (III). Durch 10-std. Erwärmen von I auf  $50^{\circ}$  u. fraktionierte Dest. des Rk.-Gemisches. Neben  $C_2H_5Cl$  in  $80^{\circ}/oig$ . Ausbeute. Mol.-Gew. 126,3 (ber. 126,8). Zers. durch 40-std. Erwärmen auf  $50^{\circ}$  lieferte  $C_2H_5Cl$  u. ein Gemisch von  $BCl_3$  u.  $B_2O_3$ . — Verb.  $(BCl_2 \cdot OC_2H_5)_2$ ,  $O(C_2H_5)_2$  (IV). Durch Zusammendestillieren von III u. Ä. in ein Rk.-Gefäß u. langsames Erwärmen auf Zimmertemp. Ll. in Ä., sehr unbeständig. Zerfällt bei Zimmertemp. rasch unter Bldg. von  $BCl_3$ , Ä. u.  $BCl(OC_2H_5)_2$ . — Einzelheiten über Versuchsbedingungen, Rk.-Verlauf u. Konst. der Ätherverbb. vgl. Original. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 68. 1136—47. 7/5. 1930. Karlsruhe, Techn. Hochsch.)

Fritz Straus, Walther Heyn und Erich Schwemer, Zur Kenntnis der Propiolsäure. Wegen Unstimmigkeiten bei Verss. mit Propiolsäure, welche auf einen größeren W.-Geh. hinzuweisen schienen (vgl. C. 1926. II. 2687), haben Vff. das Verh. konz.

XII. 2.

wss. Lsgg. der Säure untersucht u. durch das Schmelzdiagramm dargestellt. Danach schm. die wasser freie Säure bei 18°, also wesentlich höher, wie bisher angegeben, u. krystallisiert in Blättern. Es existieren 2 Hydrate: ein Drittelhydrat, 3 HC! C·CO<sub>2</sub>H + H<sub>2</sub>O, Nadeln, F. 10°, u. das Monohydrat, HC: C·CO<sub>2</sub>H + H<sub>2</sub>O, verfilzte Krystalle, F. —0,3°. Sie bedingen 2 eutekt. Gemische. Der eigentümliche Verlauf der Schmelzkurve gibt die Erklärung für die oben erwähnten Unstimmigkeiten: In dem engen Temp.-Intervall von 7—10° drängen sich mehr oder weniger völlig erstarrte Schmelzen zusammen, die der 97—87°/oig. Säure entsprechen können u. sich bei der üblichen F.-Best. nicht genügend voneinander abheben. — Die Säure bildet mit W. kein konstant sd. Gemisch u. kann daher durch Dest. entwässert werden. Der Kp. der W.-freien Säure liegt wesentlich höher, als l. c. angegeben. — Sodann wurde untersucht, ob das echte Cu-Salz der Säure in Pyridin analog dem phenylpropiolsauren Cu (vgl. Liebigs Ann. 342 [1905]. 194) nach dem Schema zerfällt:

 $2 (R \cdot C \cdot C \cdot C_2)_2 Cu^{\text{II}} \longrightarrow R \cdot C \cdot C \cdot C \cdot R + 2 R \cdot C \cdot C \cdot Cu^{\text{I}} + 4 CO_2.$  Das ist nicht der Fall. Beim Erwärmen des Pyridinkomplexes entsteht neben  $CO_2$  nur  $C_2H_2$ , u. auch bei der Säurezers. des gebildeten unl. Acetylenkupfers ist nicht meh. Diacetylen nachweisbar, als bei jeder Zers. von reinem  $C_2Cu_2$  gebildet wird. Wie sehr die Natur des R in  $R \cdot C + C \cdot CO_2H$  diese Rk. beeinflußt, geht aus folgendem hervor: Tetrolsaures Cu liefert zwar auch überwiegend Allylen, aber auch schon ein wenig Dimethyldiacetylen; erst heptincarbonsaures Cu,  $(C_5H_{11} \cdot C \cdot C \cdot CO_2)_2Cu$ , liefert reichlich Diheptin (unter  $0^0$  erstarrendes Öl). — Die Cu-Salze der Acetylencarbonsäuren zeichnen sich durch ausgesprochene  $\ddot{A}$ .-Löslichkeit aus, welche ihrer W-Löslichkeit umgekehrt proportional geht. — Wird die Lsg. der Propiolsäure in  $30^0/_0$ ig. Lauge mit einer ebenso stark alkal. Lsg. von  $Cu(OH)_2$  versetzt, so tritt momentan Entfärbung, also Valenzwechsel des Cu, ein, u die Lsg. erstarrt zu einem Brei orangeroter Schuppen, welche sich auf Zu942 von W- vorübergehend lösen, um dann in grünstichig gelben, haarfeinen Nadeln wieder auszufallen.

Versuche. Wasserfreie Propiolsäure. Durch Fraktionierung der W.-haltigen Säure im Vakuum. Na $_2$ SO $_4$ entwässert in Ä. etwa bis zum Monohydrat. Kp. $_{12.5}$ 57 bis 58°, D. $_2^{20}$ 1,1380,  $n_{\alpha}^{20}=1,430$ 64,  $n_{\beta}^{20}=1,442$ 00,  $n_{\gamma}^{20}=1,448$ 64,  $M_{\alpha}=15,914$  (ber. 15,451), E $\Sigma$  für  $\alpha=+0,6613$ , für  $\gamma-\alpha=+24,09^{\circ}/_{0^{\circ}}$ . — Cu-Salz,  $(C_3HO_2)_2Cu+4H_2O$ . Sd. CuSO $_4$ -Lsg. vorsichtig mit NH $_4OH$  fällen, grünes bas. Sulfat auswaschen mit ca. 8°/\_oig. Lauge verrühren, Cu(OH) $_2$  mit W., A., Ä. waschen. Ca. 85°/\_oig. Säure mit ca. 10 Voll. Ä. verd., berechnete Menge Cu(OH) $_2$  eintragen, ca. 2 Stdn. im Dunkeln stehen lassen. Hellblaue Nädelehen, Rest aus der äth. Lsg. mit PAe. Lsgg. in W. u. A. blau, in Ä. grünblau. Nur ca. 24 Stdn. haltbar. Licht, Wärme, anhaftendes Lösungsm. beschleunigen die Zers. zu schwarzem Cupriacetylid. Bei Berührung mit glühendem Draht Verpuffung mit grüner Flamme. Geht im  $P_2O_5$ -Vakuum in das grüne W.-freie Salz über, welches beim Erwärmen viel heftiger verpufft. — Aus der äth. Lsg. des Cu-Salzes fällt Pyridin einen Komplex in hellblauen Flocken, l. in Pyridin, auf Zusatz von Ä. hellblaue Nadeln. — Ni-Salz. Durch Verdunsten der mit Ni(OH) $_3$  neutralisierten wss. Lsg. im Vakuum. Dunkelgrüne Blätter, völlig beständig. Lieferte in Pyridin neben CO $_2$  ebenfalls nur C $_2H_2$ . (Ber. Dtsch. chem. Ges. 63. 1086—92. 7/5. 1930. Breslau, Techn. Hochsch.)

Gertrude Maud Robinson, Synthese von gewissen höheren aliphatischen Verbindungen. III. Eine Variation der Ketonsäuresynthese, welche ein verbessertes Verfahren für die Erweiterung von normalen Kohlenstoffketten darstellt. (II. vgl. C. 1926. II. 2553.) Die in der I. Mitt. beschriebene Synthese von n. langkettigen Ketonsäuren II, bestehend in der Hydrolyse von Kondensationsprodd. der Form I, liefert geringe Ausbeuten, weil ein großer Teil von I unter Rückbldg. der Sauren CO<sub>2</sub>H·[CH<sub>2</sub>]n·CO<sub>2</sub>H gespalten wird. Dies entspricht der von Bradley u. Robinson (C. 1927. I. 1008) festgestellten Tatsache, daß die alkal. Hydrolyse der  $\beta$ -Diketone R·CO·CH<sub>2</sub>·CO·R′ vorwiegend unter Bldg. der stärkeren der beiden möglichen Säuren verläuft. Demgemäß mußte man zur Erzielung besserer Ausbeuten entweder das Acetyl in I durch ein stärkeres Acyl ersetzen oder den substituierten Acetessigester mit einer möglichst schwachen Säure acylieren. Letzteres mußte dadurch zu erzielen sein, daß man das endständige CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> in I an das Ende der linksseitigen Alkylkette verlegte. Denn die Säuren II können auch durch Hydrolyse der Komplexe III entstehen. Dieses Verf. war in der Tat erfolgreich. Es gestattet die Überführung einer Säure R.CO<sub>2</sub>H in R.CO.  $CH_2$   $[CH_2]_n \cdot CO_2H$ , ausgehend von Acctessigester u. Br  $[CH_2]_n \cdot CO_2C_2H_5$ . Zunächst wird die Synthese einiger y-Ketonsäuren, R.CO.CH2.CH2.CO2H, u. der zugehörigen Lactone aus Na-Acetbernsteinsäureester u. höheren aliphat. Säurechloriden beschrieben. Auch  $\beta$ -Benzoylpropionsäure konnte so synthetisiert werden, nicht aber ihr o-Nitroderiv., wieder im Einklang mit obiger Theorie. Ferner gelang die Synthese einer Diketonsäure, nämlich der 4,13-Diketopalmitinsäure, aber wieder mit geringer Ausbeute, weil Ketonsäuren stärker sind als Fettsäuren. Die Synthese der 5-Ketopalmitinsäure wurde nach dem neuen Verf., die der 7- u. 8-Ketopalmitinsäure nach dem früheren Verf. durchgeführt. Letztere beiden Säuren haben als Hydratisierungsprodd. der Palmitolsäure Interesse.

 $\begin{array}{c} \mathbf{I} \quad \mathbf{CH_3} \cdot [\mathbf{CH_2}]_{\mathbf{m}} \cdot \mathbf{C}(\mathbf{CO} \cdot \mathbf{CH_3}) (\mathbf{CO_2C_2H_5}) \cdot \mathbf{CO} \cdot [\mathbf{CH_2}]_{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{CO_2C_2H_5} \\ \mathbf{H} \quad \mathbf{CH_3} \cdot [\mathbf{CH_2}]_{\mathbf{m}} \cdot \mathbf{CH_2} \cdot \mathbf{CO} \cdot [\mathbf{CH_2}]_{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{CO_2H} \\ \mathbf{H} \quad \mathbf{CO_2C_2H_5} \cdot [\mathbf{CH_2}]_{\mathbf{n-1}} \cdot \mathbf{C}(\mathbf{CO} \cdot \mathbf{CH_3}) (\mathbf{CO_2C_2H_5}) \cdot \mathbf{CO} \cdot [\mathbf{CH_2}]_{\mathbf{m+1}} \cdot \mathbf{CH_3} \end{array}$ 

V e r s u c h e. 4-Ketomyristinsäure,  $CH_3 \cdot [CH_2]_9 \cdot CO \cdot [CH_2]_2 \cdot CO_2H$ . Acetbernsteinsäureester in Ä. mit Na (unter Toluol gekörnt) umsetzen, äth. Lsg. von Undecanoylchlorid zugeben, 12 Stdn. stehen lassen, 10 Min. kochen, isoliertes Prod. 4½ Stdn. mit 4½ ig. KOH schütteln, mit Essigsäure fällen, ausäthern, Prod. 4 Stdn. mit 5½ ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1 Stde. mit 8½ ig. NaOH kochen. Platten aus PAc., F. 87½. —  $\gamma$ -n-Decylbutyrolacton,  $CH_3 \cdot [CH_2]_9 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O$ . Vorige mit Na in sd. A. reduzieren, A. entfernen,

HCl zugeben, mit Å. isoliertes Prod. 30 Min. mit 15% ig. HCl kochen. Nadeln aus PAe., dann CH<sub>3</sub>OH, F. 30—31°. — 5-Ketopalmitinsäure, CH<sub>3</sub>·[CH<sub>2</sub>]<sub>10</sub>·CO·[CH<sub>2</sub>]<sub>3</sub>·CO<sub>2</sub>H. α-Acetglutarsäureester, Laurylchlorid u. Na in Å. umsetzen, schließlich 1 Stde. kochen, Prod. 12 Stdn. mit 3% ig. NaOH schütteln, einengen, mit HCl fällen. Platten aus PAe., CH<sub>3</sub>OH, Bzl., F. 88°. — δ-n-Undecylvalerolacton, Ct<sub>1</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>. Aus voriger wie oben. Platten aus PAe., F. 29,5—30°. — 7-Ketopalmitinsäure, Ct<sub>18</sub>H<sub>30</sub>O<sub>3</sub>. Na-α-Acetdecansäureester u. 6-Carbāthoxyhexanoylchlorid in Å. kondensieren, Prod. 5 Stdn. mit 3% ig. KOH schütteln, 24 Stdn. mit 5% ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kochen. Methylnonyl-keton mit W.-Dampf entfernen, 6 Stdn. mit 3,5% ig. KOH kochen. Nach Reinigung über das Na-Salz Platten aus PAe., dann CH<sub>3</sub>OH, F. 78°. — 8-Ketopalmitinsäure, Ct<sub>16</sub>H<sub>30</sub>O<sub>3</sub>. Korksäureester partiell verseifen, sauren Ester in 7-Carbāthoxyheptanoyl-chlorid (Kp<sub>169</sub> 182°) überführen, dieses mit Na-α-Aeetnonansäureester wie vorst. kondensieren. Platten aus CH<sub>3</sub>OH, F. 77—78°. Aus dem öligen Oxim mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ein Amid von F. 58°. — 4-Keto-Δ¹¹²-tetradecensäure, CH<sub>2</sub>: CH·[CH<sub>2</sub>]<sub>8</sub>·CO·[CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>H. Prod. aus Na-Acetbernsteinsäureester u. Undecenoylchlorid 8 Stdn. mit 5% ig. KOH schütteln, 7 Stdn. mit 5% ig. K. H. Stdn. mit 4,5% ig. KOH kochen, nach Ansäuern mit Dampf dest. Platten aus PAe., F. 79,5%. — γ-Δβ-Decenylburyolacton, Ct<sub>1</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>. Aus voriger wie oben. Nadeln aus PAe., F. 26—27°. — trans-4-Keto-Δ¹²-heneikosensäure, CH<sub>3</sub>·[CH<sub>2</sub>]<sub>7</sub>·CH:CH·[CH<sub>2</sub>]<sub>7</sub>·CO·[CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>·CO·[CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>H. Prod. aus Na-Acetbernsteinsäureester u. Elaidylchlorid 8 Stdn. mit 3% ig. KOH schütteln, nach Zusatz von 30% ig. KOH 2 Stdn. kochen. Nach Reinigung über das Na-Salz Platten aus PAe., F. 42°. — 10-Ketotridecansäure, CH<sub>3</sub>·[CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>·CO·[CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>·CO·[CH<sub>2</sub>]<sub>3</sub>·CO<sub>2</sub>H. Aus Na-α-Acetbuttersäureester u. 9-Carbāthoxynonanoylchlorid wie üblich. Trennung von Sebacinsäure durch öfteres Krystallisieren aus PAe. Platten, F. 63°. — 4,13-Diketopalmitinsäure, CH<sub>2</sub>·CO·[C

Amé Pictet, Zur Synthese des Rohrzuckers. (Vgl. C. 1929. II. 721.) In Anbetracht dessen, daß die Rohrzuckersynthese in verschiedenen anderen Laboratorien nicht mit Erfolg wiederholt werden konnte, teilt Vf. mit, daß er das Studium der von ihm durchgeführten Rkk. wieder aufgenommen habe, um die Ursachen dieser Mißerfolge festzustellen. (Helv. chim. Acta 13. 173. 15/3. 1930. Genf, Univ.)

J. Reilly, H. Pringsheim und P. P. Donovan, Über Glykogen. (Beiträge zur Chemie der Slärke, XXIII. Mitt.) (XXII. vgl. C. 1929. I. 3086.) Vff. finden analog ihren Unterss. über das Inulin (C. 1929. II. 2319) eine Desaggregation des Glykogens in geschmolzenem Acetamid. In Konzz. von etwa  $0.7^{\circ}/_{\circ}$  finden sie bei der Kryoskopie des Glykogens (durch Elektrodialyse gereinigt) in Acetamid ein Mol.-Gew., das in Übereinstimmung mit dem Wert  $1 \times C_6 H_{10} O_5$  steht. Mit steigenden Konzz. wächst die Assoziation. Bei einer Konz. von  $1.62^{\circ}/_{\circ}$  wird das Mol.-Gew. von 325 erreicht.

Das aus dem Acetamid mit A. ausgefällte abgebaute Glykogen, Glykogesan, zeigte die spezif. Drehung u. die elementare Zus. des Glykogens. Es reassoziiert sich in festem Zustand u. in wss. Lsg. schneller als das Inulan, so daß man bei dem aus Acetamid zurückgewonnenen Prod. nicht den kleinsten Desaggregationspunkt in W. fassen kann, zumal die Reinigungsoperation bis zur Ausführung der Kryoskopie in W. eine gewisse Zeit erfordert. — Glykogen löst sich auch in Formamid u. wird auch hierin desaggregiert. Das Glykogesan aus Formamid, das die Drehung u. die Analyse des Glykogens zeigt, gab in einem Falle in W. ein Mol.-Gew., das dem Wert  $C_6H_{10}O_5$  sehr nahe kam. Der Verteilungszustand in Formamid u. das Mol.-Gew. des aus Formamid ausgefällten Glykogesans werden durch kryoskop. Bestst. noch genauer untersucht werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 63. 1093—95. 7/5. 1930. Cork u. Berlin, Chem. Institute d. Univv.)

Hans Pringsheim und Walter G. Hensel, Über Inulin. IX. Mitt. (VIII. vgl. C. 1929. II. 2319.) Inulinacetat, in einer k. Mischung von 3 Teilen Methylalkohol u. 1 Teil Eg. gereinigt, zeigt nach mehrfachem Umlösen aus h. Methylalkohol krystallin. Charakter. Die Gebilde, vom Mineralog. petrograph. Inst. d. Univ. Berlin untersucht, werden genau beschrieben. Sie erweisen sich bei 200-facher Vergrößerung als "Aggregate kleinster spitznadliger Kryställchen". — Vff. untersuchen das Mol.-Gew. des Inulinacetats in Eg. unter Erfüllung neu aufgestellter Forderungen zur Sicherheit der kryoskop. Methode. Sie beachten bei Konstanz der Badtemp. u. gleicher Unterkühlung vor allem, daß die Dauer vom Moment der Aufhebung der Unterkühlung bis zum Erreichen der Höchsttemp. annähernd gleich ist. Vff. arbeiten im geschlossenen, auf Dichte geprüften App. mit verschiedenen Inulinpräparaten, die sie nach der Methode von Irvine u. Steele (Journ. chem. Soc., London 117 [1920]. 1474) oder nach SCHLUBACH u. Flörsheim (C. 1929. II. 722) reinigen u. finden bei einer Konz. von ca. 0,8% Inulinacetat in Eg. wieder ein Mol.-Gew., das einem Difructoscanhydridacetat entspricht. Freies Inulin in Formamid als Lösungsm. untersucht, ergab das Mol.-Gew. 4 × C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>, in Acetamid dagegen 2 × C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub> (C. 1929. II. 2319). (Ber. Dtsch. chem. Ges. 63. 1096—97. 7/5. 1930. Berlin, Chem. Inst. d. Univ.) WILL.

Sidney Maurice Neale, Die Quellung von Cellulose und ihre Affinitätsbeziehungen zu wäßrigen Lösungen. I. Versuche über das Verhalten von Baumwollcellulose und regenerierter Cellulose in Natriumhydroxydlösung und ihre theoretische Deutung. Die Aufnahme von W. u. NaOH durch Cellophanfilme aus NaOH-Lsgg. verschiedener Konz. werden bestimmt u. unter folgenden Annahmen theoret, behandelt: Cellulose, als sehr schwache einbas. Säure (Dissoziationskonstante bei  $25^{\circ}$  ca.  $2,0 \times 10^{-14}$ ) bildet mit steigender NaOH-Konz. in zunehmendem Maße ein Na-Salz; überschüssiges Alkali diffundiert in die mechan. trennbare Cellulosephase in einer durch das DONNAN-Gleichgewicht bestimmten Menge; die resultierende ungleiche Ionenverteilung verursacht eine Osmose oder W.-Bewegung, die die Cellulose dehnt, bis die Kräfte der Gelkohäsion dem osmot. Druck das Gleichgewicht halten; bei Ersatz der Alkalilsg. durch großen Überschuß von W. wird das Na-Salz hydrolysiert, der osmot. Druck fällt; die chem. unverändert zurückerhaltene Cellulose bleibt dauernd verzerrt, wenn der osmot. Druck hoch genug gewesen ist. Verss. über die Quellung von Baumwollhaaren stimmen mit dieser Theorie wenigstens qualitativ überein. Die aus der W.-Aufnahme durch Baumwolle (vgl. COWARD u. SPENCER, Journ. Textile Inst. 14 [1923]. T. 32) mittels der Theorie des Vf. berechneten Werte für die NaOH-Aufnahme durch Baumwolle stimmen im allgemeinen mit den beobachteten Werten gut überein, nur bei niedriger NaOH-Konz. sind letztere, wahrscheinlich wegen unvollkommener Zugänglichkeit der ungequollenen Cellulose zu nicdrig. Die mehr oder minder flachen Teile der Kurve der Gesamtalkalisorption rühren daher, daß sich steigende Alkalikonz. u. abnehmende Quellung zufällig die Waage halten, nicht von der diskontinuierlichen Bldg. einer Verb., die chem. Einw. nimmt mit der Alkalikonz. kontinuierlich zu. -Die Rk.-Wärme von Cellulose mit NaOH-Lsgg. wird bestimmt. Bei Viscose gute Übereinstimmung mit der Theorie der Salzbidg. unter Rk. von 1 Mol. NaOH mit 1 Äquivalent C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>; die z. T. nicdrigeren Werte bei Baumwolle werden mittels eines "Zugänglichkeitsfaktors" (Bruchteil der gesamten reaktionsfähigen Gruppen, die einem gegebenen Reagens zugänglich sind) erklärt, der von der Quellung abhängt u. für Raumwelle leigen der von der Quellung abhängt u. für Baumwolle bei der maximal-quellenden NaOH-Konz. ebenso groß, bei höheren u. niederen NaOH-Konzz. kleiner ist als für Viscose. Mercerisierte Baumwolle steht zwischen Viscose u. nativer Baumwolle. Aus der Theorie folgt in Übereinstimmung mit den Daten von BEADLE u. STEVENS (8. Intern. Cong. Appl. Chem. 13 [1912].

25.) Zunahme des maximalen osmot. Drucks u. Verschiebung des Maximums nach niedrigeren Alkalikonzz. mit sinkender Temp. Die vorübergehende Quellung, bzw. Schrumpfung von Viscosefilmen bei Ersatz von NaOH-Lsg. durch W. oder umgekehrt, kann auf Grund der osmot. Theorie der Quellung unter der Annahme verschiedener Diffusionsgeschwindigkeit von W. u. NaOH erklärt werden. — Einige Verss. wurden von T. Brownsett ausgeführt. (Journ. Textile Inst. 20. T. 373—400. Dez. 1929. Didsbury, Shirley Inst.)

K. Heß., C. Trogus, N. Ljubitsch und L. Akim, Über Quellungserscheinungen an Cellulosefasern. (Vgl. C. 1930. I. 3297.) Untersucht werden die Quellungserscheinungen von Ramiefasern in Kupferammin-NaOH-Lsgg. u. diejenigen von faserigen Celluloseestern in organ. Fll. — Bei der Einw. von Kupferammin-NaOH-Lsgg. auf Fasern hat man zu unterscheiden zwischen der chem. Umsetzung der Cellulose mit der Kupferbase, der darauf folgenden Imbibition u. der bei Unterschreitung einer bestimmten Alkalikonz. eintretenden Auflösung der Faser. Die Imbibition führt zu einer Verbreiterung auf das 18-fache, begleitet von einer Verkürzung auf 1/3-1/4 der ursprünglichen Länge. Mkr. Unterss. in gewöhnlichem u. polarisiertem Licht weisen auf eine Verschiebung der Micellarreihen hin. Die Verschiebung der Micellarreihen ist nur der besonderen Faserarchitektur zuzuschreiben, was u. a. daraus zu erschen ist, daß die Quellung mit dem zunehmenden Reinheitsgrad abnimmt. -Die Quellungserscheinungen in wss. Elektrolyten verlaufen ähnlich wie in verschiedenen organ. Fll. Der Quellungsvorgang wird von der Vorbehandlung der Faser beeinflußt, wobei die Schädigungen der Faserarchitektur bei der Nitrierung von Bedeutung sind. Röntgendiagrammbetrachtungen machen es wahrscheinlich, daß die Quellung der Nitrocellulose in organ. Fll., ebenso wie die Quellung von Cellulose in Kupferamminlsgg, auf der Bldg, einer Verb. mit dem Quellungsmedium beruht. Für die Behandlung der Fragen über die Cellulosekonst. ist es wichtig, zwischen chem. Rkk., Solvatisierungsvorgängen u. Einflüssen der Faserarchitektur zu unterscheiden. (Kolloid-Ztschr. 51. 89—96. April 1930. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilh.-Inst. f. Chem.) GURIAN. Kurt Hess und Carl Trogus, Zur Kenntnis der Vorgänge bei der Auflösung von

Kurt Hess und Carl Trogus, Zur Kenntnis der Vorgänge bei der Auflösung von Cellulose in Kupferoxydammoniak. (II. zusammenfassende Mitt.) (I. zusammenfassende Mitt. C. 1927. II. 538; vgl. auch C. 1930. I. 1461.) Vff. untersuchen unter Mitarbeit von K. Uhl die bei der Einw. von Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>-Alkalilsgg. verschiedener Konz. auf Cellulose entstehenden Verbb., u. zwar in den Rk.-Stadien, bei denen keine Lsg. eintritt, u. in denen, die der Lsg. unmittelbar vorangehen. Für die in Lsg. befindliche Verb. wurde bereits früher (l. c.) die Zus. 1 Cu/1 C<sub>6</sub> (C<sub>6</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>) polarimetr. nach-

gewiesen.

Unterss, über die Ausdehnung des Lösungsbereichs ergaben, daß zunächst mit wachsender Cu- u. auch Alkalikonz, steigende Lösefähigkeit des Reagenzes beobachtet wird (Alkalibereich a). Von der Alkalikonz, 16 mg-Mol./100 ccm ab sinkt jedoch die Lösbarkeit sehr schnell (Bereich b), um dann bei höherer Alkalikonz, ganz

zu verschwinden (Bereich c).

Die Cu-Aufnahme des Fasermaterials (Ramie) wird an Hand eines Raumdiagramms in Abhängigkeit von der Cu- u. Alkalikonz. dargestellt. Sie wächst im Bereich a mit wachsender Cu-Konz. bis zur Zus. 1 Cu/1 Ce, wobei in Annäherung an diesen Wert steigende Lösefähigkeit beobachtet wird. Im Bereich e steigt sie ebenfalls sehr schnell bis zur Zus. 1 Cu/2 Ce, dann nur noch sehr langsam. — Bei niederer Cu-Konz. wird eine Abhängigkeit der Aufnahme vom "Flottenverhältnis" festgestellt. Ersetzt man NaOH durch andere Alkalibasen (LiOH, KOH, RbOH), so sinkt die Cu-Aufnahme mit steigender Basizität des Metalls. Doch schwanken die Cu-Zahlen nicht sehr stark. — Eine Abhängigkeit der Cu-Aufnahme von Fasermaterial konnte nur in geringem Maße beobachtet werden. — Die Alkaliaufnahme ließ sich weniger genau verfolgen. Sie zeigt im Bereiche e bei konstanter Alkalikonz. in Abhängigkeit von der Cu-Aufnahme ebenfalls ein Ansteigen mit der Cu-Zahl, doch erreicht die Kurve im Punkt 1 Cu/2 Ce ein Maximum, um bei höherer Cu-Konz. etwa in dem Maße wieder zu fallen, wie die Cu-Zahl in diesem Gebiete steigt.

Besonders starke Quellung wurde im Bereich b (an den Lösungsbereich grenzend, Steigen der Cu-Zahlen von 1 Cu/2C<sub>6</sub> auf 1 Cu/1 C<sub>6</sub>) beobachtet. Die auffallenden Quellungsfiguren u. das schließliche Inlösunggehen erklären Vff. durch ein die Krystallite einschließendes elast. Häutesystem semipermeabler Natur, bei dessen Zerreißung Lsg. eintritt. Höhere Alkalikonz. verhindert die Quellung u. damit Zerreißen u. Lsg. Da im Bereich b (zunehmende Quellung) bei gleichen Bedingungen stets etwa der

gleiche Prozentsatz des Bodenkörpers die Grenzspannung des Häutesystems erreicht, ist die in Lsg. befindliche Menge von der des Bodenkörpers abhängig. Vff. schlagen für diese Erscheinung den Ausdruck "Lösbarkeit" gegenüber "Löslichkeit" vor. Es ist also notwendig, die wahren chem. Eigg. von den nur scheinbar chem., die durch

die organ. Struktur der Faser bedingt sind, zu trennen.

Betreffs des Chemismus der Rk. diskutieren Vff. die Frage, ob chem. Bindung oder nur Adsorption vorliegt. Gegen letztere spricht die Cu-Aufnahmekurve u. das gleiche Verh. verschiedener Fasern. Der Beweis wird durch die Röntgenmethode geführt: Im Bereiche e ändert sich das Faserdiagramm mit wachsender Cu-Zahl bis im Punkte 1 Cu/2 C<sub>6</sub> das ursprüngliche Cellulosediagramm völlig verschwunden ist. (Verb. I). Bei weiterer Cu-Aufnahme verschwindet auch das Diagramm von I vollständig, u. es entsteht eine Verb. II, deren stöchiometr. Zus. jedoch nicht zu ermitteln war.

Vff. erklären dies Verh. durch Bldg. eines Cellulose-Cu-Anions komplexer Natur mit unbekannter Wertigkeit (wahrscheinlich jedoch 2):  $[(C_6)_2Cu]^?$ , das in I durch NaOH, in II durch Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub> neutralisiert wird. In der Nähe des Lösungsbereichs soll sich dieses Anion in das schon früher (l. c.) nachgewiesene Lösungsanion:  $[C_6Cu]^?$  umlagern, doch konnte diese Rk. wegen der starken Quellung nicht röntgenograph. verfolgt werden. Es wird auch die Möglichkeit diskutiert, daß dieses zweite Anion

bereits in II enthalten ist.

Um dem Einwand zu begegnen, daß die gesteigerte Lösefähigkeit der Cu-Amminbase gegenüber NaOH auf einer stärkeren Basizität jener zurückzuführen ist, untersuchten Vff. das Stärkeverhältnis beider Basen durch Einw. von Neutralsalzen u. finden: Stärke von NaOH/Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub> = 100/65. 25 Figuren u. 12 Tabellen im Original. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A. 145. 401—50. Dez. 1929. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Chem.)

S. E. Sheppard und P. T. Newsome, Die Sorption von Wasserdampf durch Cellulose und ihre Derivate. Oxycellulose u. Hydrocellulose adsorbieren weniger W. als Standardcellulose oder Baumwollinters; die Oxycellulose war durch 6-std. Behandlung von Linters mit K2Cr2O7 in n.-H3PO4 bei 520, die Oxycellulose (feines, weiches, 0,80% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> enthaltendes Pulver) durch 3-std. Schütteln mit fast absol. Essigsäure mit 2,5 Gew.-9/<sub>0</sub> starker H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (100,4°/<sub>0</sub> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), Waschen u. 24-std. Trocknen bei 105° hergestellt worden. Die W.-Aufnahme durch verschiedene Arten von Hydratcellulose (A) 24 Stdn. bei Zimmertemp. in 20°/<sub>0</sub>ig. NaOH eingeweichte Linters; B) aus Schweitzer-Lsg. regenerierte Cellulose; C) verseiftes Celluloseacetat) mit sehr verschieden. schiedener Viscosität in Kupferamminlsg. ist sehr ähnlich u. viel höher als die W.-Aufnahme n. Cellulose. Die Viscosität mercerisierter Cellulose ist gegenüber unbehandelter etwas erniedrigt, kann aber viel höher sein als diejenige "n.", durch Säurebehandlung abgebauter Cellulose. Die W.-Aufnahme der Cellulose ( $C_6H_{10}O_5$ )n scheint nicht vom Polymerisationsgrad n, wenigstens soweit dieser durch die Viscosität in Kupferammin gemessen wird, abzuhängen. Aus nativer Cellulose unter Erhaltung der Faserstruktur hergestellte Celluloseacetate bilden eine Reihe, in der die W.-Aufnahme anscheinend mit steigendem Acetylgeh. linear abfällt, Faseracetate aus mercerisierter Cellulose oder aus Lsg. gefällte Acetate aus nativer Cellulose eine 2. Reihe mit höherer W.-Aufnahme, die aber bei Annäherung an den Acetylgeh. des Triacetats rasch gegen die 1. Reihe konvergiert. Der Unterschied zwischen beiden Reihen wird auf die intramicellare oder intrakrystalline W.-Aufnahme zurückgeführt. Cellulosetriacetat adsorbiert viel mehr W. als Glucosepentacetat u. Octacetylcellobiose; ein erheblicher Teil des von Cellulose u. ihren Derivv. aufgenommenen W. muß daher von intermicellarer Adsorption durch ultramikroskop. Capillarräume oder Mikroporen herrühren. Transparente Cellulosenitratfilme aus Acetonlsg. nehmen viel weniger W. auf als trübe, durch Eindunsten in feuchter Atmosphäre erhaltene Filme; bei letzteren nimmt, vielleicht infolge Zusammenfalles von Poren, die W.-Sorption durch Erhitzen auf 105° ab. Für die transparenten, trüben, erhitzten bzw. nicht erhitzten Cellulosenitratfilme wird die Porengröße nach der Kelvinschen Gleichung berechnet. Die sämtlichen untersuchten Cellulosematerialien zeigen Sorptionshysterese mit einer Verengung der Hysteresisschleife bei Wiederholung des Sorptionscyclus, weniger bei gefälltem oder gepulvertem Material als bei Filmen. Bei wiederholtem Evakuieren des Adsorbens auf 0,005 mm Hg ist die Hysterese, obwohl vermindert, noch vorhanden; bleibende, irreversible W.-Bindung findet nicht statt. Eine völlige Erklärung des Hysteresisphänomens ist noch nicht möglich. Eine Modifikation der Hypothese von

Mc Bain u. Ferguson (C. 1927. II. 319.) unter Berücksichtigung des relativen Freiliegens von akt. Gruppen u. damit einer Veränderung des Benetzungsvermögens könnte hersngezogen werden; die hierbei erforderliche oberflächliche Recrientierung molekularer Einheiten wird durch unveröffentlichte Beobachtungen von A. H. Nietz über die Veränderung der Adhäsionsarbeit von A. u. W. an Celluloseacetat durch abwechselnde Behandlung mehr oder weniger polarer Fll. gestützt. (Journ. physical. Chem. 33. 1817—35. Nov. 1929. Science Ind. photographiques 9. Mem. origin. Traduct. 37—39. Comm. No. 392 from the Kodak Res. Labb., Rochester [N. Y.].) KRÜGER.

J. Eggert und F. Luft, Zur Struktur der B-Cellulose. Es werden Präparate der B-Cellulose (vgl. Schmidt u. Malyoth, C. 1925. I. 97.) untersucht, die unter W. oder A. aufbewahrt, in feuchtem Zustande ein gallertartiges Ausschen zeigten, u. aus denen beim Trocknen ein durchscheinendes, farbloses Prod. erhalten wurde, das unter W. oder A. nicht wieder aufquoll. Die feuchten Substanzen ergaben bei der Röntgenunters. im unbeanspruchten u. im gestreckten Zustand das Diagramm eines amorphen Körpers. Dagegen zeigten die trockenen Präparate das Cellulosediagramm (vgl. Mark u. Susich, C. 1929. II. 2036.). Beim Trocknen eines deformierten gequollenen Präparats entsteht eine Orientierung, u. zwar stellt sich — mehr oder weniger leicht u. vollkommen — die Ebene (101) in die verschieden gewählten Dehnungsrichtungen ein. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B. 7. 468—70. Mai 1930. Wolfen, Wiss. Zentrallab. d. Phot. Abt. d. I. G. Farbenind., Agfa.)

I. G. Farbenind., Agfa.)

W. Hellat, Über Aufnahme von Salzen aus nichtwässerigen Lösungen durch Kunstseide (Hydratcellulose). Es wird die Aufnahme von NaJ, KJ, LiCl, CaCl<sub>2</sub> u. J aus methylalkoh. bzw. äthyl- oder butylalkoh. Lsg. studiert. Geringerer W. Geb. der Lösungsmm. begünstigt die Aufnahme stark. Oft konnte stark negative Adsorption beobachtet werden, z. B. LiCl-Methylalkohol, J-A., Die Lösungsm.-Aufnahme sinkt in der Reihenfolge: W., Methylalkohol, A., Butylalkohol. (Kolloid-Ztschr. 50. 265—69. März 1930. Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. Faserstoffchemie.)

R. SCHMIED.

Wilhelm Haaga, Zur Kenntnis der Oxycellulose. Bei der Fortsetzung von C. 1930. I. 966 zeigt Vf. in einer Tabelle, daß man mit Hilfe der Kauffmannschen Permanganatmethode denjenigen Schädigungsgrad angeben kann, wo neben Oxycellulose "A" auch schon "B" gebildet ist. — Legt man die von Nastjukoff als y-Oxycellulose bezeichnete Substanz in W. ein so erhält man nach verschieden langen Zeiten verschiedene Werte, deren Höhe mit der Permanganatmethode hier zum ersten Male bestimmt wird. a) 1g oxycellulosehaltige Ware wird in 150 ccm mehrmals dest. W. 30 Min. unter Luftabschluß gekocht; nach dem Abkühlen von der Ware abfiltriert, auf 500 ccm verd. u. 100 ccm davon nach Vorschrift weiter behandelt. b) Das Oxycellulosepräparat wurde mit 150 ccm W. in eine Pulverflasche gebracht, 24—168 Stdn. im Thermostaten bei 25° C aufbewahrt. a) Oxycellulosepräparate mit der Abkochzahl 150, 210 u. 265 wurden dem ½-stdg. Kochen unterworfen u. gefunden, daß in dieser Zeit die gesamte y-Oxycellulose von der Faser entfernt war. — Verfährt man nach b, so ist eine 96-stdg. Einw. im Thermostaten nötig, um die gleichen Ergebnisse wie beim Abkochen mit W. zu erzielen. Stellt man die Ergebnisse der bei Zimmertemp. ausgeführten Verss. über die Wasserlöslichkeit der Oxycellulose graph. dar, so ersieht man deutlich aus den Kurven, daß mit zunehmendem Schädigungsgrad die Wasserlöslichkeit steigt. (Melliands Textilber. 11. 222—24. März 1930. Reutlingen-Stuttgart, Deutsches Forschungsinst. für Textilindustrie.)

Peter Klason, Beiträge zur Konstitution des Fichtenholzlignins. X. Mitt. (IX. vgl. C. 1929. II. 2668.) Nach dem H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Verf. dargestelltes Lignin enthielt 14—15% Methoxyl u. das Methylderiv. 20,5% bei vorangehendem Erhitzen des Lignins in trockenem H<sub>2</sub>-Strom auf ca. 120—130% Methoxylgeh. nach der Methylierung nur 14,9%, indem das aliphat. methylierbare W. bei wenig über 100% leicht verloren geht. Das Lignin im Holz wird durch die Formel C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O, nicht durch die früher angegebene Formel 2 C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O dargestellt; herechneter Methoxylgeh. in Coniferylaldehyd 17,4%, in C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O 15,8%, in C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>·HOCH<sub>3</sub> 29,5%, ider Methoxylgeh. kann somit je nach den Umständen zwischen 15,8 u. 17,4%, im methylierten Lignin zwischen 15,8 u. 29,5% wechseln. Im Gegensatz zu der Angabe der IX. Mitt. läßt sich Vanillin mit reinem Dimethylsulfat sehr schnell schon bei gewöhnlicher Temp. methylieren. Im größten Teil des Lignins sind die Aldehydgruppen zu weit größeren Gruppen verbunden. Über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknetes β-Naphthylaminsalz der Lignosulfonsäure, 3 C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> + C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>N — H<sub>2</sub>O, enthielt noch ca. 5% W., das aber kein aliphat. W. ist, da der W.-Geh. bei längerem Stehen über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> auf 2% u.

weniger sank, u. der Methoxylgeh. des methylierten Salzes derselbe war, wenn von dem lufttrockenen oder von dem bei 130° getrockneten Salz ausgegangen wurde. Das aliphat. W. wird also bei der Sulfitkochung völlig abgespalten; das Lignin im Holz enthält keine Doppelbindungen, sondern diese treten erst in dem Maße auf, wie das aliphat. W. abgegeben wird. — Zu einer ziemlich konz. w. Lsg. des durch Ausfällen der Sulfitablauge mit NaCl erhaltenen Na-Salzes der Lignosulfonsäure wurde eine Toluollsg. von Benzolsulfochlorid zugesetzt, das ausfallende Lignosulfonsäurederiv. in w. W. gel. u. die Säure mit HCl gefällt; Eintritt von 1 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> SO<sub>2</sub>-Rest in das Mol. Bei Zusatz von  $\beta$ -Naphthylaminchlorhydratisg. zu der Lsg. der Säure in w. W. gelber Nd. des Naphthylaminsalzes, N = 1,55%. Die Säure wurde 8 Stdn. im W.-Bade mit Pyridin u. danach mit wasserfreiem Hydrazin erhitzt. Reindarst. der Benzolsulfinsäure aus dem Gemisch schwierig. Reine Benzolsulfinsäure gibt bei Behandlung mit Sn, konz. HCl u. etwas SnCl<sub>2</sub> ein Destillat, das in A. aufgenommen u. mit  $^{1}/_{10}$ -n. J titriert, ca.  $70^{\circ}/_{0}$  der berechneten Menge Phenylsulfhydrat enthält, vorst. Ligninsulfonsäurepräparat ein solches mit  $40^{\circ}/_{0}$  der berechneten Menge. Da hierbei andere Körper wahrscheinlich die Ausbeute verringern, ist zu schließen, daß der in das Mol. eingetretene Sulfonkomplex im wesentlichen in Benzolsulfinsäure übergegangen ist, u. also Phenol-OH vorliegt. Bei direktem Versetzen des Na-Salzes der Lignosulfinsäure in konz. wss. Lsg. mit Benzolsulfonylchlorid größtenteils Übergang in einen in W., A. u. Ä., verd. Säuren u. Alkalien unl. Körper, unter Eintritt von 2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·SO<sub>2</sub>-Resten. Methoxylgeh. des bei 120-130° getrockneten β-Naphthylaminsalzes der α-Lignosulfonsäure auf die Säure berechnet 12,5%, nach intensiver Methylierung 23,6%, da das Salz keine aliphat. OH enthielt, muß der bei der Methylierung erhöhte Methoxylgeh. ausschließlich vom vorhandenen Phenol-OH stammen. Wurde Coniferin mit  $\mathrm{H}_2\mathrm{SO}_4$  ebenso behandelt, wie bei der Herst. von Lignin aus Holz u. das in W. unl. Prod. in der Wärme methyliert, so fand keine Methylierung statt; gleiches Resultat bei mehrstd. Kochen von Coniferin mit 1/10-n. H2SO4. Aus der Abwesenheit von Phenol-OH in FREUDENBERGS Lignin, das auch sonst nicht die Ligninrkk. zeigte, folgt nicht die Abwesenheit von Phenol-OH im Lignin des Holzes; wahrscheinlich wirken die Phenol-OH- u. die Aldchydgruppen aufeinander ein, nach dem Schema:  $R \cdot CHO + R' \cdot OH = R \cdot CH(OH) \cdot OR'$ . — Bei mehrtägiger Behandlung von feinzerteiltem Holz mit Kalkwasser bei  $60^{\circ}$  verschwinden die Ligninrkk. vollkommen. u. das Holz gibt beim Kochen mit H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> keine Spur Lignosulfonsäure; bei Kalkbehandlung werden ca. 18% gel., hauptsächlich Hemicellulose, nur sehr wenig Lignin. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 63. 792-95. 9/4. 1930. Svensk Pappers-Tidning 33. 97-98. 15/2. 1930.) KRÜGER.

Peter Klason, Beiträge zur Konstitution des Fichtenholzlignins. XI. Mitt. Zur Synthese von a-Coniferylaldehyd resp. polymeren Formen desselben. (X. vgl. vorst. Ref.) Im Anschluß an den Kondensationsvers. von Pauly u. Wäscher (C. 1923. I. 1163.) wurden 18 g Coniferylaldehyd 4 Tage bei 30—32° mit ½100-n. Alkali behandelt, wonach eine neutrale oder sehr schwach saure, intensiv braune, nach Aldehyd riechende Lsg. entstand; nach Bzl.-Extraktion Geruch zwiebelartig. 5,4 g des erhaltenen sehr dunklen Öls wurden mit gesätt. H2SO3-Lsg. auf 1000 erhitzt u. nach dem Einengen mit Naphthylaminchlorhydrat ca. 1 g eines sehr dunkel gefärbten Nd. mit 0,7% CH<sub>3</sub>O gewonnen, der wahrscheinlich dieselbe Acroleingruppe wie der Coniferylalkohol enthält. Es sind somit 2 isomere, wahrscheinlich als cis- u. trans-Formen anzusehende, Coniferylaldehyde zu unterscheiden, von denen der eine,  $\alpha$ -Coniferylaldehyd, labil ist, mit  $H_2SO_3$  eine Hydrosulfonsäure mit unl. Naphthylaminsalz liefert, im Gegensatz zu dem stabilen Paulyschen  $\beta$ -Coniferylaldehyd. Der  $\alpha$ -Coniferylaldehyd u. seine Polymeren sind leichter zugänglich, ausgehend vom Coniferylalkohol bzw. Coniferin. — Coniferylalkohol wird durch H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in Ggw. von FeCl<sub>3</sub> oxydiert, reine Prodd. wurden aber nicht erhalten. Prakt. brauchbar ist nur die Oxydation mit Luft in Ggw. von Pt. Coniferylalkohol ist autoxydabel unter Bldg. von Coniferylaldehyd (vgl. C. 1929. I. 1924.). Das mittels  $\beta$ -Naphthylaminchlorhydrat aus dem in Methylalkohol gel. Aldehyd hergestellte Anil zeigte C: N=28,5:1, wonach Coniferylaldehyd hauptsächlich in eine dimere Form übergegangen war. Monomerer  $\alpha$ -Coniferylaldehyd ist wahrscheinlich nicht in reinem Zustande zugänglich. — Coniferin (1 g) wurde in 250 ccm W. gel., nach Zusatz von 5 ccm Eg. u. Pt-Asbest einige Stdn. unter Erwärmen auf dem W.-Bad Luft eingeleitet, dann mit SO2 gesätt., 12 Stdn. im Dampfschrank erhitzt, bis zur Entfernung der SO2 eingeengt u. mit A. extrahiert, der in kleiner Menge eine mit Naphthylaminchlorhydrat reagierende Substanz auszog. Diese Substanz scheint

bei längerem Durchleiten von Luft ausschließlich zu entstehen; wahrscheinlich handelt es sich um durch Umlagerung von der  $\alpha$ -Form entstehenden  $\beta$ -Coniferylaldehyd. Nach der Ä.-Extraktion wurden 25 mg eines Salzes der Zus. (lufttrocken) ( $C_{10}H_{10}O_3$ )<sub>2</sub> +  $H_2SO_3 + C_{10}H_9N + H_2O$  erhalten, wonach eine dimere Form des Coniferylaldehyds entstanden ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**. 912—14. 9/4. 1930.) KRÜGER.

entstanden ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 63. 912—14. 9/4. 1930.) Krüger. Max Phillips, Die Chemie des Lignins. IV. Lignin aus Haferspelzen. (III. vgl. C. 1929. II. 1789.) Haferspelzen werden zunächst bei Zimmertemp. mit alkoh. NaOH, dann mit 4°/oig. wss. NaOH am Rückfluß extrahiert. Das nach der 1. Extraktion erhaltene Lignin hatte dieselbe Zus. wie das ebenso erhaltene Lignin aus Maiskolben: C40H46O16, aber 3 OH- u. 4 OCH3-Gruppen, sodaß hier wohl eine OH-Gruppe mehr methyliert ist, die Summe ist jedenfalls in beiden Fällen die gleiche. Die mit wss. NaOH erhaltene Fraktion entspricht mehr der Formel C42H40O15, Hydroxyl- u. Methoxylgruppen sind die gleichen. — Daß es sich tatsächlich in beiden Fällen nicht um irgendwelche Alkoxyl-, sondern um Methoxylgruppen handelt, hat Vf. nach der Methode von FEIST, u. dadurch, daß die nach der Methode von KIRPAL u. BÜHN (Monatsh. Chem. 36 [1915]. 853) erhaltenen Werte übereinstimmten, bewiesen. — Hierbei hat Vf. gefunden, daß F. von Trimethylphenylammoniumjodid nicht, wie in der Literatur angegeben, 211—212°, sondern 231,6° (korr.) ist. (Journ. Amer. chem. Soc. 52. 793—97. Febr. 1930. Washington, U. S. Dep. of Agriculture.)

Otto Horn, Über die Oxydation von Willstätter-Lignin mit Salpetersäure. Durch stufenweise Behandlung von techn. WILLSTÄTTER-Lignin mit 5-n. NO<sub>3</sub>H, NO<sub>3</sub>H von 1,18 u. 1,40 wurde neben Oxalsäure eine kleine Menge Mellitsäure erhalten, die sich in Form ihres Methylesters nachweisen ließ. (Brennstoff-Chem. 10. 364—65. 1929. Mülheim-Ruhr, K. W.-Inst. f. Kohlenforsch.)

W. Nippe und A. Ogait, Versuche mit aussalzbarer Lignosulfosäure. Durch Abändern der von MELANDER angewandten Methode des Aussalzens mit NaCl erhielten Vff. aus der Sulfitablauge ein einheitliches Na-Salz der Lignosulfosäure von der Formel C<sub>48</sub>H<sub>46</sub>O<sub>17</sub>S<sub>2</sub>Na<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>O)<sub>5</sub>. Gießt man eine Lsg. des Salzes in NaOH, so entsteht eine nur in alkal. Lsg. beständige Verb., durch Fällen u. Auswaschen mit abs. A. wird sie isoliert, nimmt aber beim Lagern 2 Atome O auf u. entspricht nun bis auf ein Methoxyl den Säuren von Dorée u. HALL u. von LINDSAY u. TOLLENS. — Durch Behandeln der 1. Säure mit p-Toluolsulfochlorid erhält man einen einheitlichen Ester mit 4 p-Toluolsulfogruppen. Die 4 OH-Gruppen sind aber nicht gleichwertig, 2 tauschen ihr H in alkal. Lsg. gegen Alkali aus. Auch beim Methylieren mit Dimethylsulfat scheinen sich die OH-Gruppen verschieden zu verhalten, man erhält durch wiederholtes Methylieren ein Prod., dessen Analyse auf einen Ersatz aller 4 OH durch Methoxyl schließen läßt, aus den Mutterlaugen können aber Verbb. mit geringerem Methoxylgeh. isoliert werden. - Interessant ist bei allen Verbb. die Fluorescenzprobe, man scheint darin ein sehr empfindliches Mittel auf die Unversehrtheit der OH-Gruppen zu haben. Selbst die Bldg. loser Additionsverbb. gibt sich durch die Änderung der Fluorescenz zu erkennen. — Entsprechend der Empfindlichkeit der Lignosulfosäure gegenüber Oxydationsmitteln wird sie durch J in bicarbonathaltiger Lsg. oxydiert, die Endprodd. sind braun gefärbt, vorübergehend entsteht eine ganz intensiv rotgefärbte Verb. Diese letztere wird in saurer Lsg. durch HJ unter Gelbfärbung reduziert. Diese Rk. läßt sich mit der Annahme eines Chinons erklären, wegen der Unbeständigkeit der roten Verb, könnte man an o-Chinon denken, wodurch Stützen für die Annahmen von HÄGGLUND u. von HILPERT erbracht würden. — Die Beobachtungen von OEMAN (C. 1928. I. 988) werden bestätigt. (Cellulosechemie 11. 38-41. Beilage zur Papierfabrikant 28. 9/2. 1930. Chem. Lab. d. Koholyt-A.-G.) CH. SCHMIDT.

Wilfred Eynon Hugh und George Armand Robert Kon, Die Chemie des Dreikohlenstoffsystems. 24. Die Regenerierung von Estern aus ihren Natriumderivaten. (23. vgl. LINSTEAD, C. 1930. I. 2552.) Die rasche Umwandlung von α,β- in β,γ-ungesätt. Ketone ist auf die Bldg. von Na-Derivv. der Enolform des α,β-Ketons zurückzuführen; die Umwandlung verläuft über ein Gleichgewicht zwischen den Ionen der beiden Ketoformen u. der gemeinsamen Enolform, an dem einerseits das Ketoenolsystem der aktivierenden Gruppe, andererseits das Dreikohlenstoffsystem beteiligt ist. Ketoenolsysteme unterscheiden sieh hauptsächlich durch ihre größere Beweglichkeit von Dreikohlenstoffsystemen; es müssen also Bedingungen existieren, unter denen man die Ketoenolumlagerung bewirken kann, ohne das Dreikohlenstoffsystem zu mobilisieren u. dadurch ein "falsches Gleichgewicht" zu erzeugen. Die Na-Verb. des Cyclopentylidenmalonesters(I) leitet sich notwendigerweise von der β,γ-Form ab; Ersatz von Na durch H

müßte das bisher unbekannte  $\beta,\gamma$ -Isomere II liefern. Setzt man die in neutralem Medium hergestellte Na-Verb. bei niedriger Temp. mit Benzoesäure um, so erhält man einen Ester von niedrigerem Kp., D. u. nD, der Jodehlorid stärker addiert als I; alles Eigg. von β,γ-Isomeren, womit auch die Resultate der Ozonspaltung in Einklang stehen Indessen gibt auch sorgfältige Hydrolyse des isomerisierten Esters die ursprüngliche Säure zurück. Bei Cyclohexylidencyanessigester ließen sich keine Anzeichen einer Isomerisierung feststellen. — Cyclopentylidenmalonsäure gibt bei der Veresterung über das Ag-Salz reinen α,β-Ester (I); verestert man in Ggw. starker Mineralsäuren, so enthalten die Prodd. beträchtliche Mengen II, in manchen Fällen so viel wie der Ester aus der Na-Verb. Durch direkte Kondensation von Cyclopentanon mit Malonester erhält man hauptsächlich I; Ansäuern der Na-Verb. in A. ohne besondere Maßnahmen liefert einen Ester mit erheblichem, anscheinend ziemlich konstantem Geh. an II, dessen jodometr. Best. sich aber nicht durchführen ließ, weil der reine Ester II wahrscheinlich noch nicht bekannt ist. Der analoge △¹-Cyclohexenylmalonester war kein geeignetes Vergleichsobjekt. — Die Kondensationsprodd. aus Cyanessigester u. Athylphenylketon bzw. Methylbenzylketon sind  $\alpha,\beta$ -ungesätt.; sie lassen sich nicht in die  $\beta, \gamma$ -Isomeren überführen, liefern aber bei der Alkylierung  $\beta, \gamma$ -Derivv. Methylbenzylketon gibt mit Malonester ein B,y-Deriv.

Versuche. Cyclohexylidencyanessigsäureäthylester gibt mit k. 3% ig. KMnO4-Lsg. Cyclohexanon u. wird durch Umsetzung mit Na in A. oder Bzl. u. Behandlung der Na-Verb. mit Benzoesäure, HCl-Gas oder Eg. ziemlich unverändert wiedergewonnen (D. 168, 1,0616; np 168 = 1,48327); die Abweichungen vom Ausgangsmaterial (BIRCH, KON u. NORRIS, C. 1923. III. 754) lassen sich auf Red. zurückführen. — Cyclopentylidenmalonester (I). Bei der Darst, nach Kon u. Speight (C. 1927. I. 726) handlung des Na-Deriv, mit Benzoesäure entsteht ein hauptsächlich aus A1-Cyclopentenylmalonsäurediäthylester,  $C_{12}H_{18}O_4$  (II) bestchendes Rk.-Prod. Kp.<sub>19</sub> 147—148°, D.<sup>24.5</sup> $_4$  1,0511,  $n_D^{24.5}=1,45$  743. Jodwert 38,4°/ $_0$ . Gibt keine FeCl $_3$ -Rk. Ein ähnliches Prod. entsteht aus Cyclopentylidenmalonsäure bei mehrtägiger Einw. von alkoh. HCl (Kp.<sub>20</sub> 146—148°, D.<sup>22</sup><sub>4</sub> 1,0546, n<sub>D</sub><sup>22</sup> = 1,45 923, Jodwert 37,5°/<sub>0</sub>); bei kurzen Kochen entsteht hauptsächlich der  $\alpha,\beta$ -Ester. Einw. von Ozon in Essigester auf II liefert eine  $Verb.\ C_{12}H_{18}O_6$  oder  $C_9H_{14}O_4$ —OHC·[CH<sub>2</sub>]<sub>3</sub>·CO·CH(CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> oder OHC·[CH<sub>2</sub>]<sub>3</sub>·CO·CH<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (Kp.<sub>11</sub> 140—150°), aus der sich keine krystallen. Derivv. darstellen lassen. Hydrolyse von II mit 5%/oig. alkoh. NaOH liefert △¹-Cyclopentenylmalonsāure (F. 171%). Ein Vers., daraus reinen Ester II darzustellen, lieferte ein Prod., das nach Na bewirkt keine Isomerisierung. Äthylierung gibt  $\alpha$ -Cyan- $\gamma$ -phenyl- $\beta$ -methyl- $\alpha$ -äthyl- $\Delta \beta$ -butensäureäthylester,  $C_{16}H_{16}O_2N$  (Kp.  $_{13}$  190—192°, D.  $^{18,2}$  1,0452,  $n_D^{18,2}$  = 1,51 986),

der bei Behandlung mit NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> in  $\gamma$ -Phenyl- $\beta$ -methyl- $\alpha$ -āthyl- $\Delta$ <sup>0</sup>-butensäurenitril, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH<sub>2</sub>·C(CH<sub>3</sub>): C(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)·CN übergeht (Kp.<sub>16</sub> 159—161<sup>0</sup>, D.<sup>18,4</sup> 0,97 806, n<sub>D</sub><sup>18,4</sup> = 1,52 469). — Der Ester, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH: C(CH<sub>3</sub>)·CH(CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (aus Benzylmethylketon u. Malonester; Kp.<sub>14</sub> 180—188<sup>0</sup>) wird durch Alkali zu einer Säure  $C_{12}H_{10}O_3$  hydrolygiest die hei der Oryaletien mit KMCO. Benzalebyd liefort, Clause above Scale lysiert, die bei der Öxydation mit KMnO<sub>4</sub> Benzaldehyd liefert. (Journ. chem. Soc., London 1930, 775—82. April. London SW 7. Imperial Coll. of Science and Techno-

John Frederick James Dippy und Norman Holt Hartshorne, Polymorphiestudien. I. Eine vorläufige Untersuchung der Polymorphie von o-Nitranilin. Neben dem bekannten (stabilen) orthorhomb. o-Nitranilin vom F. 70,1—70,2° existiert ein labiles mono- oder triklines vom F. 68,1—68,3°. Läßt man in dünner Schicht krystallisieren, so entstehen primär beide Formen nebeneinander; das Mengenverhältnis ändert sieh mit der Temp., genauer mit dem Temp.-Koeffizienten der Krystallisationsgeschwindigkeit. Vff. untersuchen besonders die Verhältnisse an der Phasengrenze u. geben eine einfache Apparatur für die F-Best. der Modifikationen an. (Journ. ehem. Soc., London 1930. 725—32. April. Swansea, Univ. of Wales.) BERGMANN.

Erich Rosenhauer, Über die Umwandlung von Diazoaminobenzol in Aminoazo-benzol (Bemerkungen zu den Arbeiten von Naomichi Yokojima). Nach YOKOJIMA (C. 1928. I. 2248) soll genannte Umwandlung eine Umlagerungsrk. sein u. auch beim Erhitzen mit Anilin allein in Abwesenheit von HCl eintreten; die wesentliche Rolle soll das Anilin spielen. Dagegen haben Rosenhauer u. Unger (C. 1928. I. 1393) gezeigt, daß die Rk. in einer durch den HCl des Anilinsalzes bewirkten Spaltung des Diazoaminobenzols in Diazoniumehlorid u. Anilin mit nachfolgender Kernkupplung der Spaltstücke zu Aminoazobenzol besteht u. der Zusatz von Anilin nur die Ausbeute verbessert. Vf. hat daher den Vers. obigen Autors nachgeprüft. Reines Diazoaminobenzol wurde mit sorgfältig über KOH getrocknetem Anilin 4 Stdn. auf 90° erhitzt, darauf in konz. HCl + Eis gegossen. Es trat völlige Lsg. ein. Nach Zusatz von W. fielen nach längerer Zeit Spuren von Aminoazobenzothydrochlorid aus, welche Erscheinung aber auch das ursprüngliche Diazoaminobenzol zeigte. Wahrscheinlich enthielt das von Yokojima verwendete Anilin Spuren von Anilinsalz. - Ferner soll p-Nitrodiazoaminobenzol beim Erhitzen mit Anilin auf 900 Aminoazobenzol, Diazoaminobenzol u. p-Nitroanilin liefern. Eine Nachprüfung auch dieses Vers. mit reinsten Materialien ergab, daß überhaupt keine Rk. eintritt. — Die von Yokojima gezogenen Schlußfolgerungen zugunsten der Umlagerungshypothese sind demnach unrichtig. Die sicherlich zuerst erfolgende Anlagerung von HCl an die NH-Gruppe ist als Vorstufe der Spaltung, nicht der Umlagerung aufzufassen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 63. 1056-58.

 7/5. 1930. Erlangen, Univ.)
 A. Hantzsch, Über die Konstitution und die Reaktionen der isomeren Diazohydrate.
 (Vgl. C. 1929. I. 2876.)
 Vf. begründet entgegen der Formulierung der isomeren Diazohydrate als Strukturisomere I u. II (n u. iso-Diazohydrate) von ANGELI, JOLLES u. BIGIAVI (C. 1929. II. 2322. 2323) deren Stereoisomerie III u. IV. Die von SWIE-TOSLAWSKI (C. 1929. II. 2322) aus thermochem. Messungen gefolgerte Ablehnung der Stereochemie des asymm. N-Atoms u. Erklärung von Stereoisomerien auf Grund der "Deformation" des Stickstoffs wird zurückgewiesen. Nach Angeli entsteht I aus dem *Benzol-azoxy-carbonsäureamid* (V) durch Verseifung mit Alkali u. nachfolgende CO<sub>2</sub>-Abspaltung der Azoxycarbonsäure. Da hierbei aber nach Hantzsch nicht das freie Hydrat, sondern das Alkalisalz entsteht, kann es nicht die Konst. I, vielmehr IV R.N Ia R.N:N.OMe III R.N V R.N:O:N.CONH. I R.N: NH

HO.N N.OH Va R.N:O:N.CO,R, II R.N:N.OH VII R.N:N.OH VIII H2N·NO2 IX HON: N.OH VI R.N:N.OH Ö XI (H20):0 X (Cl·H): O XIII Ar·N·OH XII Ar·N·OH

XIV Ar.NH.NO HO.N.H

nur Ia besitzen, da echte Alkalisalze stets am Sauerstoff gebunden sind, was auch ANGELI zugibt. Analog ist die Bldg. von n-Diazohydraten aus Nitrobenzol u. Natriumamid, sowie aus Phenylhydroxylamin u. Nitroxyl, da sie in alkal. Lsg. stattfindet, nicht beweisend für die Formel I, vielmehr nur für die Salzformel Ia. Aus ähnlichen Gründen werden die Formeln CAMBIS (C. 1928. I. 33) zurückgewiesen. Auch ist die Oximierung des Nitrosobenzols zu Ia nicht nach ANGELI zu deuten, da hierbei in

Gegensatz zu ANGELI nicht nur 50%, sondern 70% Diazotat gebildet wird. Die Bldg. des Nitrosobenzols aus n-Diazotaten durch Nitroxyl widerspricht nicht der Hantzschschen Auffassung. Die Oxydform des Phenylhydroxylamins u. Hydroxylamins, sowie die Formulierung der unterchlorigen Säure u. des Wasserstoffperoxyds als den Angelischen Azoxyverbb. analogen Verbb. X u. XI wird zurückgewiesen. Nach ANGELI sollten I u. H den von ihm als sicher strukturisomer nachgewiesenen Verbb. VI u. VII - Nitrosophenylhydroxylamin u. -phenylnitramin - analog konstituiert sein, obwohl letztere Isomerenpaare nie ineinander übergehen, was bei dem Übergang von III in IV der Fall ist. Vf. gibt auf Grund der Nichtüberführbarkeit des Nitramids VIII in die untersalpetrige Säure IX seine Formulierung als Stereoisomere (LIEBIGS Ann. 292 [1896]. 341) auf. — Die von Angeli angenommene "Wanderung" des Sauerstoffs bei isomeren Azoxyverbb. u. bei dem Übergang von I in II erfolgt schwer u. unter ganz anderen Bedingungen wie bei den Diazohydraten. Auch kann die Bldg. von I aus Ia nicht erklärt werden, da der dreiwertige N nicht in fünfwertigen übergeht, vielmehr findet nach MEISENHEIMER (C. 1922. I. 808) das Gegenteil statt. – Die Kupplungsrk. kann analog den syn-Diazoeyaniden nur durch den höheren Energiegeh. derselben bedingt sein. — Die Reduzierbarkeit des n-Diazohydrats durch alkal. Stannolsgg. spricht nicht für ANGELI, da das Diazotat durch akt. Beteiligung des Zinnsalzes, sowie infolge des höheren Energiegeh. der n-Diazotate reagiert. Nach ANGELI können die spontan eintretenden intramolaren Rkk., durch die sich n-Diazohydrate von den iso-Verbb. unterscheiden, wie die Spaltung in Phenole u. Stickstoff, nicht erklärt werden. Auch können die Ringschließungen der o-Thiodiazophenolhydrate in Diazosulfide u. der o-Methyldiazohydrate in Indazole nur durch die echte Hydratform gedeutet werden. — Die der Grundrk. ANGELIS, der Spaltung des Benzolazoxycarbonsäureamids (V) in Diazotat,  $CO_2$  u.  $NH_3$  analoge Spaltung der Benzolazoxycarbonsäureamids (V) in Diazotat,  $CO_2$  u.  $NH_3$  analoge Spaltung der Benzolazoxycarbonsäureester (Va) (C. 1924. II. 469) ergibt bei Anwesenheit von  $\beta$ -Naphthol wohl den Azofarbstoff, führt aber ohne  $\beta$ -Naphthol zu Nitrobenzol u. Ammoniak. Da n-Diazotate diese Rk. nie geben, liegt hier die Rk. eines Iminonitrokörpers vor. Das entstandene Prod. ist primär gar keine Diazoverb., vielmehr das spontan zerfallende Iminonitrobenzol. — Die Diskussion über die Acidität der Diazotatent der Ponzoldovime beruht auf der Verweckelner der Nemerleter. Diazohydrate u. der Benzaldoxime beruht auf der Verwechslung der Nomenklatur der stereoisomeren Benzaldoxime u. wird als gegenstandslos betrachtet. Nach SWIETOSLAWSKI soll die Isomerisation von III in IV mit Wärmeaufnahme begleitet sein. Wie Vf. schon früher kurz betont hat, sind die n-Diazohydrate - weil energiereicher — stärker hydratisiert als die Isodiazohydrate. SWIETOSLAWSKI hat in seinen therm. Berechnungen das hydrat. Zwischenprod. XIII bei dem Übergang des Diazoniumhydroxyds XII in das n-Diazohydrat III nicht berücksichtigt, obwohl dessen Existenz bei den Thiodiazoverbb. erwiesen ist. Nach ihm soll das p-Bromdiazoniumhydroxyd in Lsg. nur als solches vorhanden u. im Gegensatz zu anderen Diazoniumbasen sich nicht sofort isomerisieren. Vf. bestreitet diese Annahme (Einzelheiten im Original). Die von Swietoslawski bezweifelte Existenz der den iso-Diazohydraten isomeren primären Nitrosamine XIV wird auf Grund der von ihm nicht berücksichtigten Literatur bewiesen. Vf. hält die in seinen zahlreichen Arbeiten aufgestellte Formulierung der Diazohydrate als stereoisomere Verbb. aufrecht. (Ber. Disch. chem. Ges. 63. 1270—83. 7/5. 1930. Leipzig, Univ.)

STRASSER.

Z. Jolles und J. Krugliakoff, Untersuchungen über Diazohydrate, Azoxyverbindungen und Nitrone. Die Verss., aus denen sich ergab, daß n. Diazohydrate als energ. Oxydationsmittel wirken können (vgl. ANGELI u. ZVI JOLLES, C. 1930. I. 2548), lassen erwarten, daß andere Verbb. mit ähnlicher Struktur ein analoges Verb. zeigen werden. Untersucht wurden isomere Azoxyverbb. (I u. II), Nitrosophenylhydroxylamin (III) u. Nitrone (IV), ferner die isomeren Benzolazoxybenzoesäuren u. Oxyhelianthin. Alle diese Verbb. reagieren mit einem leichten Überschuß von Ferrosulfat in alkal. Lsg., indem sie ein Sauerstoffatom abgeben, u. das Ferrosalz gleichzeitig in Ferrisalz übergeht. Durch diese Auffassung der Diazohydrate als Oxydationsmittel lassen sich manche bis dahin undurchsichtige Rkk. erklären. — Salicyliden-N-phenylnitron (vgl. IV)

(F. 116°) aus Salieylaldehyd u. Phenylhydroxylamin in alkoh. Lsg. wird in 20°/ $_{
m oig}$ . KOH gel. u. mit einer wss. Lsg. von Ferrosulfat 6 Tage sich selbst überlassen. Als Rk.-Prod. wird Salicylaldehydphenylimid,  $C_{13}H_{11}ON_{_{
m o}}$  aus A. Krystalle, F. 50,5°, erhalten.

— Aus β-Benzolazoxybenzoesäure (F. 250°) entsteht in wss. KOH-Lsg. in Ggw. von wss. Ferrosulfat Benzolazobenzoesäure, C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, F. 237°, während man die Bldg. von Ferrihydroxyd beobachtet. — α-Benzolazoxybenzoesäure liefert unter denselben Vers.-Bedingungen die gleiche Verb. Aus α- u. β-Benzolazoxyphenol entsteht unter denselben Vers.-Bedingungen Azophenol (F. 156°). — Oxydiertes Helianthin (vgl. ANGELI, Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [5] 24 [1915]. I. 1190) wird in alkal. Lsg. mit Ferrosulfat behandelt. Die nach dem Ansäuern anfangs gelbgefärbte Lsg. schlägt in Rotviolett um (Methylorange), während die Ausgangsverb. sowohl in saurer, wie in alkal. Lsg. gelb gefärbt ist. — Aus Nitrosophenylhydroxylamin (III) bildet sich in alkal. Lsg. in Ggw. von Ferrosulfat in wss. Lsg. Benzolisodiazotat, das durch seine Rk. mit β-Naphthol u. R-Salz identifiziert wird, zu welchem Zweck es mit Essigsäure angesäuert wird, um die Isoform in die n. zu isomerisieren, die dann Benzolazo-β-naphthol liefert (F. gegen 134°). — Eine alkal. Lsg. von Phenolphthalin wird durch eine Lsg. von Benzolazocarbonsäureamid zu Phenolphthalein oxydiert. Das Phenolphthalin muß im Überschuß vorhanden sein, da sonst Kupplung mit dem Phenol stattfindet. (Atti R. Accad. Lincei [Roma]. Rend. [6] 11, 197—202, 19/1, 1930. Florenz, Univ.)

[Roma], Rend. [6] 11. 197—202. 19/1. 1930. Florenz, Univ.) FIEDLER. Frederick Daniel Chattaway und Arthur B. Adamson, Intramolekulare Umlagerungen bei den isomeren Tetrachlorderivaten von p-Tolylhydrazonen. Früher (C. 1930. I. 2879) war festgestellt worden, daß bei der Bromierung von m- u. p-Nitrobenz-aldehyd-p-tolylhydrazon maximal 3 Atome Brom aufgenommen werden. Die erste Stufe der Chloreinw. führt zum ω-Chlor-[o-chlor-p-methylphenyl]-hydrazon des p-Nitrobenzaldehyds (I) bzw. des m-Aldehyds, die auch aus den Aldehyden durch Umsetzung mit o-Chlor-p-methylphenylhydrazin u. darauffolgende vorsichtige Chlorierung erhalten wurden. Weitere Chlorierung besetzt die zweite o-Stellung zum N mit Chlor (II). Chlorierung in Eg.-Suspension bei etwas erhöhter Temp. führt die Ausgangsmaterialien in Tetrachlorderivv. über, die gegen sd. Essigsäurcanhydrid oder Ammoniak auffallend beständig sind u. von Phenylhydrazin zu II reduziert werden. Beim Erwärmen mit schwach verd. Essigsäure findet Umlagerung zu Isomeren statt, die gegen die genannten Reagenzien noch resistenter sind u. auch von Phenylhydrazin nicht verändert werden. Heftige Red. führt zu 3,5-Dichlor-4-aminotoluol. Für die beiden Isomeren werden die Formeln III u. IV eines ω-Chlor-(m- oder p)-nitrobenzaldehyd-3,5, N-trichlorp-tolylhydrazons bzw. 3,5-Dichlor-p-toluolazo-(m- oder p)-nitrophenyldichlormethans vorgeschlagen, die allerdings nicht alle gemachten Beobachtungen erklären können. Die erwähnten Bromprodd. (z. B. V) werden von Chlor analog verändert; es entsteht VI bzw. nach Umlagerung VII: m- u. p-Nitrobenzaldehydphenylhydrazon nimmt gleich-

falls 4 Atome Chlor unter gleichen Bedingungen auf; es entstehen  $\omega$ -Chlorderivv. der 2,4,6-Triehlorphenylhydrazone der Nitrobenzaldehyde (VIII). Chlorierung von o-Nitrobenzaldehyd-p-tolylhydrazon führt nacheinander zu I u. II (R = 0 C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·NO<sub>2</sub>), die beide recht stabil sind. Sie können in Ketoendoaryliminodihydrobenzisodiazoloxyde (Typus IX) übergeführt werden; letztere — sehr explosive Verbb. — spalten bei gelinder

Red. Sauerstoff ab zu X.

 $C_{14}H_9O_2N_3Cl_4$  (III,  $R=m\cdot C_0H_4\cdot NO_2$ ). Aus m-Nitrobenzaldehyd-p-tolylhydrazon in Eg.-Suspension mit Chlorgas bei 60°. Aus A. orangefarbene Prismen, F. 95°. Wird von Phenylhydrazin sowie von Zinn u. HCl in II verwandelt. — 3,5-Dichlor-p-toluolazo-mnitrodiphenyldichlormethan,  $C_{14}H_9O_2N_3Cl_4$  (IV,  $R=m\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ ). Aus dem vorigen mit sd. Eg. Aus Eg. blaßgelbe Nadeln, F. 165°. Reduktion mit Zinn u. HCl lieferte 3,5-Dichlor-4-aminotoluol, Acetylderiv. aus A. farblose Prismen vom F. 2070; Eg. + Na-Acettor-q-aminotoniol, Acetylderiv. aus A. larboose Trishich vom T. 201, agr. Acettor-quality and Acettor durch Ersatz des Seitenkettenchlors durch NH2 mittels konz. Ammoniaks. Aus A. purpurrote Prismen, F. 162°. — p-Nitrobenz- $\beta$ -acetyl-3-chlor-p-tolylhydrazid,  $C_{18}H_{14}O_{4}$ ·  $N_{3}$ Cl (entsprechend XI). Aus  $\omega$ -Chlor-p-nitrobenzaldehyd-3-chlor-p-tolylhydrazon mit Eg. u. Na-Acetat. Aus A. farblose Prismen, F. 164°. —  $\omega$ -Chlor-p-nitrobenzaldehyd-3,5-dichlor-p-tolylhydrazon,  $C_{14}H_{10}O_{2}N_{3}Cl_{3}$  (II,  $R = p \cdot C_{9}H_{4} \cdot NO_{2}$ ). Darst. wie bei der m-Verb. Aus Eg. leuchtend gelbe Prismen, F. 138°. — 3,5-Dichlor-p-tolyl-p-nitrobenzenyl-Nulrazidia. C. H. O. N. Cl. Aus dom versigen mit NH. Aus A. generozable Platter. hydrazidin,  $C_{14}H_{12}O_2N_4Cl_2$ . Aus dem vorigen mit  $NH_3$ . Aus A. orangegelbe Platten F. 159°. — p-Nitrobenz- $\beta$ -acetyl-3,5-dichlor-p-tolylhydrazid,  $C_{16}H_{13}O_4N_3Cl_2$  (XI). Aus ω-Chlor-p-nitrobenzaldehyd-3,5-dichlor-p-tolylhydrazon mit Eg. u. Na-Acetat. Aus A. farblose Prismen, F. 183°. — ω-Chlor-p-nitrobenzaldehyd-3,5,N-trichlor-p-tolythydr-A. tarbiose Frisher, F. 183. — a-Chtor-p-introcenzatatenya-o,5,N-trichtor-p-intylnyar-azon, C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Cl<sub>4</sub> (III, R = p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·NO<sub>2</sub>). Darst. wie in der m-Reihe. Aus Eg. orangefarbene Tafeln, F. 97°. Gibt bei der Red. das an N gebundene Cl ab. — 3,5-Dichlor-p-toluolazo-p-nitrophenyldichlormethan, C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Cl<sub>4</sub> (IV, R = p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·NO<sub>2</sub>). Aus dem vorigen mit verd. Eg. Aus Eg. gelbe, längliche Tafeln, F. 188°. Red. führt zu 3,5-Dichlor-p-toluidin (Acetylderiv. F. 207°), saure Hydrolyse zu p-Nitrobenzoesäure. — a-Brom-m-nitrobenzatdehyd-N-chlor-3,5-dibrom-p-tolylhydrazon, C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>·ClBr<sub>3</sub> (VI, R = m-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·NO<sub>2</sub>). Aus a-Brom-m-nitrobenzatdehyd-3,5-dibrom-p-tolylhydrazon (V) u. Chlor in h. Eg. Aus A-tieforangefarbene Prismen, F. 77° — 3 5. Dichlor-p-tolyl-hydrazon (V) u. Chlor in h. Eg. Aus A-tieforangefarbene Prismen, F. 77° — 3 5. Dichlor-p-tolyl-hydrazon (V) u. Chlor in h. Eg. Aus A-tieforangefarbene Prismen, F. 77° — 3 5. Dichlor-p-tolyl-hydrazon (V) u. Chlor in h. Eg. Aus A-tieforangefarbene Prismen, F. 77° — 3 5. Dichlor-p-tolyl-hydrazon (V) u. Chlor in h. Eg. Aus A-tieforangefarbene Prismen, F. 77° — 3 5. Dichlor-p-tolyl-hydrazon (V) u. Chlor in h. Eg. Aus A-tieforangefarbene Prismen, F. 77° — 3 5. Dichlor-p-tolyl-hydrazon (V) u. Chlor in h. Eg. Aus A-tieforangefarbene Prismen, F. 77° — 3 5. Dichlor-p-tolyl-hydrazon (V) u. Chlor in h. Eg. Aus A-tieforangefarbene Prismen, F. 77° — 3 5. Dichlor-p-tolyl-hydrazon (V) u. Chlor in h. Eg. Aus A-tieforangefarbene Prismen (V) u. Chlor in h. Eg. Aus A-tieforangefarbene Prismen (V) u. Chlor in h. Eg. Aus A-tieforangefarbene Prismen (V) u. Chlor in h. Eg. Aus A-tieforangefarbene Prismen (V) u. Chlor in h. Eg. Aus A-tieforangefarbene Prismen (V) u. Chlor in h. Eg. Aus A-tieforangefarbene Prismen (V) u. Chlor in h. Eg. Aus A-tieforangefarbene Prismen (V) u. Chlor in h. Eg. Aus A-tieforangefarbene (V) u. C hydrazon (V) u. Chlor in h. Eg. Aus A. tieforangefarbene Prismen, F. 77°. — 3,5-Diby the boundary of the latter than the second of the proof of the pro 1-oxyd, C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Cl (entsprechend IX). Aus dem vorigen in Bzl. mit warmem NH<sub>3</sub>. Aus A. leuchtend gelbe, rhomb. Platten, Explosionspunkt 134º. — 3-Keto-1,2-endo-3'-chlor-p-tolylimino-2,3-dihydro-1,2-benzisodiazol,  $C_{14}H_{10}ON_3Cl$ . Aus dem vorigen mit Zinnehlorür u. HCl in Eg. Aus A. farblose Nadeln, F. 173°. —  $\omega$ -Chlor-o-nitrobenzaldehyd-3,5-dichlor-p-tolylhydrazon,  $C_{14}H_{10}O_2N_3Cl_3$  (II,  $R=o\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ ). Aus o-Nitrobenzaldehyd-p-tolylhydrazon in Eg. durch Sättigen mit Chlor. Aus A. hellgelbe seehsseitige Tafeln, F. 87°. — 3-Keto-1,2-endo-3',5'-dichlor-p-tolylimino-2,3-dihydro-1,2-benzisodiazol-1-oxyd, C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>. Aus dem vorigen wie oben. Aus A. gelbe sechsseitige Tafeln, Explosionspunkt 155°. — 3-Keto-1,2-endo-3',5'-dichlor-p-tolylimino-2,3-dihydro-1,2-benzisodiazol, C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>ON<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>. Aus dem vorigen mit Zinnchlorür u. HCl in Eg. Aus A. farblose Prismen, F. 202°. (Journ. chem. Soc., London 1930. 843—50. April. Oxford, The Queen's College Laboratory.)

Theodor Curtius † und Alfred Bertho, Reduktion von p-Dimethylaminobenzaldazin, Benzal-p-dimethylaminobenzaldazin und m-Nitrobenzaldazin in alkalischer und saurer Lösung. p-Dimethylaminobenzaldazin (I) wird durch Na-Amalgam in alkal. Lsg. sofort zum symm. Hydrazin II reduziert. II ist, besonders in Ggw. von Säuren, sehr oxydabel. So wurden bei Verss., das Hydrochlorid oder Pikrat darzustellen, die Salze von I er-

halten. Auch durch HgO in k. Bzl. wird II hauptsächlich zu I reoxydiert. Während ferner II ein n. Dibenzoylderiv. bildet, liefert es mit Acetanhydrid unter gleichzeitiger Oxydation die Verb. III, deren Hydrolyse mit verd. HCl oder Eg. außer p-Dimethylaminobenzaldehyd kein fassbares Prod. ergab. Auch die Darst. eines Dinitrosoderiv. von II gelang nicht. II verhält sich demnach ähnlich den symm. Oxybenzylhydrazinen (vgl. Journ. prakt. Chem. [2] 85 [1912]. 393). — Bei der Red. mit Zn-Staub u. Eg. liefert I sehr wenig sek. Amin IV. Mindestens 35% I werden hydrolyt. in Aldehyd u. Hydrazinsalz gespalten. Diese leichte Spaltbarkeit ist offenbar auf die starke Basizität von I zurückzuführen. — Benzat-p-dimethylaminobenzaldazin (V) wird durch Na-Amalgam zum Hydrazin VI reduziert. — Bei der Red. des m-Nitrobenzaldazins mit Na-Amalgam in Amylalkohol (wegen der Schwerlöslichkeit in A.), wasserfreiem N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> oder Zn-Staub in Eg. konnte irgendein definiertes Prod. nicht gefaßt werden. Mit Sn u. HCl in sd. Essigester entstand m-Aminobenzaldehyd.

 $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot N : CH \cdot C_6H_5$  VI  $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_6$ Versuche. p-Dimethylaminobenzaldazin, C18H22N4'(I). W. wss. N2H4-Sulfatlsg. mit h. alkoh. Lsg. von p-Dimethylaminobenzaldehyd versetzen, nach Zusatz von ctwas NaOH 1 Stde. auf W.-Bad erhitzen, Nd. mit viel h. W. waschen (für weitere Verss. genügend rein). Gelbe Blättchen aus A. oder Bzl., F. 256—258° (Zers.), swl. oder unl. Dihydrochlorid, C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>, durch Verdampken der Lsg. in konz. HCl im Vakuum, mkr. Nädelchen aus A., F. 228—229° (Zers.), kaum l. in W., beim Kochen Hydrolyse. Pikrat, C<sub>24</sub>H<sub>25</sub>O<sub>7</sub>N<sub>7</sub>, mkr. dunkelrotes Krystallpulver aus A., F. 215° (Zers.). — Symm. Di-[p-dimethylaminobenzyl]-hydrazin, C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub> (II). I in alkoh. Suspension mit Na-Amalgam (3-fache berechnete Menge) bis zur Lsg. kochen, rasch filtrieren. Schwach gelbliche Nadeln aus A. + Spur NaOH, F. 150—151° (Zers.), spielend l. in Säuren (rot oder rotgelb). Für weitere Verss. genügt das Rohprod. — Dibenzoylderiv.,  $C_{32}H_{34}O_2N_4$ . Bei Zusatz von  $C_6H_5$  COCl zur alkoh. Suspension von II erfolgt Lsg. Kurz erwärmen, mit NaOH alkalisieren. Grünlichweiße rhomb. Prismen aus viel A., F. 153°. — Acetyl-[p-dimethylaminobenzyl]-[p-dimethylaminobenzal]-hydrazin, C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>ON<sub>4</sub> (III). II mit Acetanhydrid ½ Stde. erwärmen, mehrmals mit A. verdampfen. Nadelbüschel aus A., F. 127°. — Di-[p-dimethylaminobenzyl]-amin (IV). Gemisch von I u. Zn-Staub portionsweise in sd. A. eintragen, gleichzeitig Eg., mit A. verd., zugeben, bis zur Lsg. von I kochen, abgießen, A. abdest., überschüssige NaOH zufügen, mit Dampf dest., Destillat ausäthern. Öliger, unreiner Ä.-Rückstand liefert in w. A. das *Pikrat*, C<sub>24</sub>H<sub>28</sub>O<sub>7</sub>N<sub>6</sub>, ziegelrote Nādelchen, bei langsamer Krystallisation derbe, tiefrote Nadeln aus A., F. 1920. — Aus dem Rückstand von der Dampfdest. (zähes Öl) wurde p-Dimethylaminobenzaldehyd in Form von I isoliert. — Benzal-p-dimethylaminobenzaldazin, C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub> (V). p-Dimethylaminobenzaldehyd mit 2 Moll. wasserfreiem N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> bis zur Lsg. erwärmen, nach Erkalten sehr unbeständiges Hydrazon sofort abpressen, mit Benzaldehyd bis zur Lsg. erwärmen, Prod. mit viel W. waschen. Gelbe Nadeln aus A., F. 134°, l. in Säuren (rot). — Symm. Benzyl-[p-dimethylaminobenzyl]-hydrazin, C<sub>16</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub> (VI). Aus V wie oben bei II. Gelbliche Blättchen aus A., F. 140—141°. m-Nitrobenzaldazin. Aus dem Aldchyd u. N2H4-Sulfat in h. wss. A. Gelbe Nadeln aus

Eg. oder Amylalkohol, F. 194°. (Journ. prakt. Chem. [2] 125. 23—39. April 1930.) LB. Theodor Curtius † und Arnold Hess, Einwirkung von Hydrazin auf m-Cyanbenzoesäure. Nach MÜLLER u. HERRDEGEN (C. 1921. III. 1091) reagieren Nitrile mit wasserfreiem N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> unter Bldg. von Dihydrotetrazinderivv. Ganz entsprechend verhält sich m-Cyanbenzoesäure, denn sie liefert das Dihydrazinsalz der Säure I, aus welchem diese selbst mittels Benzaldehyds neben Benzaldazin abgeschieden werden kann. Aus der wss. Lsg. des Dihydrazinsalzes fällt an der Luft im Laufe von Monaten infolge Oxydation das rote saure Hydrazinsalz der Säure II aus, aus welchem diese selbst mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> abgeschieden werden kann. Freie II entsteht auch durch Oxydation obigen Dihydrazinsalzes mit HNO<sub>2</sub>. Sie wird durch (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S wieder zur Säure I bzw. deren NH<sub>4</sub>-Salz reduziert. — Erhitzt man Säure II für sich, so zerfällt sie bei 270—280° in 2 Moll. m-Cyanbenzoesäure u. N<sub>2</sub>. Ebenso verhält sich das Dipyridinsalz. — Zur Hydrolyse wurde II mit 75°/oig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> schwach gekocht. Zu erwarten wären je 1 Mol. I CO<sub>2</sub>H·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·Ce<sup>N</sup><sub>N+N</sub>+ C·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CO<sub>2</sub>H

Isophthalsāure, Isophthalaldehydsäure,  $N_2H_4$  u.  $N_2$ . Erhalten wurden jedoch nur  $75\%_0$  von 1 Mol.  $N_2$ ,  $82\%_0$  von 1 Mol. Isophthalsäure, auch zu wenig  $N_2H_4$ , dafür etwas

NH<sub>3</sub>. Isophthalaldehydsäure war nicht nachweisbar. Versuche. m-Cyanbenzoesäure. Aus m-Aminobenzoesäure nach SANDMEYER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 18 [1885]. 1496). Prismenbüschel aus W., F. 217°. — Darst. von wasserfreiem N2H4 nach RASCHIG (Ber. Dtsch. chem. Ges. 43 [1910]. 1927) in verbessertenem N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> nach KASCHIG (ber. Disen. enem. Ges. 43 [1910]. 1927) in verbessertem App. — Dihydrazinsalz der Diphenyl-N-dihydrotetrazin-m,m'-dicarbon-säure, C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>N<sub>8</sub> (nach I). Aus m-Cyanbenzoesäure u. 4 Moll. N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> unter lebhafter Erwärmung u. NH<sub>3</sub>-Entw. Nach ½-std. Erhitzen auf W.-Bad im H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Vakuum mehrere Wochen stehen lassen. Harte, blasige, gelbe M., an der Luft bald rot, F. 203° (Zers.), ll. in W., unl. in A., Ä. — Freie Säure, C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub> (I). Wss. Lsg. des vorigen mit Benzaldehyd schütteln, Nd. mit Ä. ausziehen (Benzaldazin). Schwach gelblichrosaten high 2650 nicht schwach gelblichrosaten high farbiges Pulver, unl. außer in Alkalien, bis  $285^{\circ}$  nicht schm. — Saures Hydrazinsalz der Diphenylletrazin-m,m'-dicarbonsäure,  $C_{16}H_{14}O_4N_8$  (nach II), mkr. prächtig rote, schwach dichroit. Prismen, bis 277° nicht schm., fast unl. — Freie Säure, C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub> (II). 1. Durch Lösen des vorigen in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Gießen auf Eis. 2. Aus dem Dihydrazinsalz von I in W. mit NaNO<sub>2</sub> u. Eg. Roter, feinflockiger Nd., bis 285° nicht schm. — Dipyridinsalz, C<sub>26</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>N<sub>6</sub>. Durch Lösen des sauren Hydrazinsalzes in sd. Pyridin u. Verdunsten. Scharlachrote Krystalle, bald verwitternd, kein F. (Journ. prakt. Chem. [2] **125**. 40—53. April 1930.) LINDENBAUM.

Theodor Curtius † und Werner Ulmer, Hydrazid und Azid der p-Athoxybenzoesäure. p-Athoxybenzoesäureäthylester, C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>. p-Oxybenzoesäure mit je 2 Moll. KOH-Pulver u. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>J in Volhardscher Röhre 8 Stdn. auf 120° erhitzen, in W. gießen, mit Thiosulfat entfärben, mit konz. Sodalsg. schütteln, in Ä. aufnehmen. Kp.11 142°. — p-Athoxybenzhydrazid, C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Voriges mit N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Hydrat 4 Stdn. u. nach Zusatz von etwas absol. A. noch 1 Stde. kochen. Nadeln aus W., F. 124°. Hydrochlorid, C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl, in A. mit HCl-Gas, Täfelchen aus verd. HCl, F. 216°. — Darst. der folgenden Derivv. aus Hydrazid u. Aldehyd bzw. Keton durch Schütteln in W. oder Erwärmen in A. Benzalderiv., C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, Nadeln aus h. A. + W., F. 197°. — o-Oxybenzalderiv., C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, Blättchen aus verd. A., F. 192°. — m-Methoxybenzalderiv., C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, Nadelbüschel aus verd. A., F. 190°. — m-Nitrobenzalderiv., C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>, seidige Nädelchen radelouschel aus verd. A., F. 190°. — m. Nurobenzadderiv., C<sub>16</sub>L<sub>15</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>, seidige Nadelchen aus verd. A., F. 174°. — p-Nitrobenzalderiv., C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>, gelbliche Nadeln aus verd. A., F. 206°. — Isopropylidenderiv., C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Mit Aceton. Nädelchen aus verd. A., F. 130°. — N-Phenylisatinkondensationsprod., C<sub>23</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, goldgelbe Blättchen aus verd. A., F. 185°. — Acetylderiv., C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. Mit Acetanhydrid in k. A. Blättchen aus, Eg., F. 172°. — p-Athoxybenzazid, C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>. Wss. Lsg. von Hydrazid u. NaNO<sub>2</sub> unter Eiskühlung mit Eg. versetzen, Nd. in CCl<sub>4</sub> aufnehmen. Tafeln aus Ä., Nadeln aus A., F. 31°, in der Flamme verpuffend, wie C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>·COCl riechend. — p-Athoxybenzamid C.H. O.N. Durch Schützlen der dijeltt hervitaten äth. Azidlen mit kont benzamid, C9H11O2N. Durch Schütteln der direkt bereiteten äth. Azidlsg. mit konz. NH4OH. Prismen aus A., F. 2020. — p-Athoxybenzanilid, C15H15O2N. Ebenso mit Anilin (einige Stdn. kochen). Krystalle aus A., F. 172°. — p-Athoxyphenylisocyanat,  $C_9H_9O_2N$ . Trockene  $CCl_4$ -Lsg. des Azids am Verdrängungsapp. bis zur beendeten N.Entw. (5—6 Stdn.) kochen, gegen Ende CCl<sub>4</sub> abdest. Kp.<sub>11</sub> 110°, gelb, stechend riechend, aus der Luft begierig W. anziehend unter Bldg. des folgenden. — Symm. Di-[p-āthoxyphenyl]-harnstoff, C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. Durch gelindes Erwärmen des vorigen mit wenig W. Nädelchen aus A., F. 226°. — p-Athoxyphenylcarbamidsäureäthylester, C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N. Aus Isocyanat u. wenig absol. A. unter Selbsterwärmung. Blättchen aus A. F. 240°. A., F. 94°. Liefert mit konz. HCl (Rohr, 120°, 6 Stdn.) unter gleichzeitiger Entäthylierung p-Aminophenolhydrochlorid, Täfelchen aus W., F. 230° (Zers.). — Symm. Phenyl-p-äthoxyphenylharnstoff, C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Aus Isocyanat u. Anilin. Pilzartige Nadeln aus A., F. 186°. — p-Āthoxybenzal-p-äthoxybenzhydrazid, C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. Bildet sich bei mehrwöchigem Stehen einer alkoh., mit verd. NaOH versetzten Lsg. obigen Hydrazids unter Luftabschluß als voluminöser Nd., der mit k. W. gründlich gewaschen wird. Zu dieser eigentümlichen Red.-Rk. vgl. Journ. prakt. Chem. [2] 81 [1910]. 501. Krystalle aus A., F. 207°. Hydrolyse mit sd. verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ergab p-Äthoxybenzoesāure, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Sulfat u. p-Äthoxybenzaldehyd. (Journ. prakt. Chem. [2] 125. 54—62. April 1930.) LINDENBAUM.

Theodor Curtius †, Über die Hydrazide und Azide der Phenyl- und Athylbernsteinsäure. Während Vf. (Journ. prakt. Chem. [2] 92 [1915]. 74) von der Bernsteinsäure aus 5 verschiedene Hydrazide erhalten hat, liefert der Ester der Phenylbernsteinsäure mit  $N_2H_4$  ausschließlich das n. Dihydrazid I, welches über das zersetzliche Diazid durch CURTIUSsche Rk. schließlich in das Diamin II übergeführt werden konnte. Das Diazid kondensiert sich mit Glycinäthylester unter N<sub>3</sub>H-Abspaltung leicht zu IV, welches mit N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> das Dihydrazid V liefert. Das zugehörige Diazid reagiert mit W. u. A. n. unter Bldg. von VI u. VII. — Auch der Ester der Athylbernsteinsäure liefert mit N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> nur das n. Dihydrazid, welches über das Diazid zum Diamin (analog II) abgebaut wurde. — Das nur mit sehr schlechter Ausbeute erhältliche Äthylsuccinylchlorid reagiert im Gegensatz zum Succinylchlorid (vgl. C. 1923. III. 854) mit Glycinäthylesterhydrochlorid in Bzl. auch bei mehrtägigem Kochen nicht. Dagegen reagiert Äthylbernsteinsäurediazid leicht mit freiem Glycinester. Es entsteht aber nicht der erwartete Äthylsuccinyldiglycinester, sondern eine Verb., welche die Zus. des l. c. beschriebenen Succinyldiglycinesters besitzt, mit diesem jedoch nicht ident. ist. Sie bildet auch ein Dihydrazid, welches wieder von dem Succinyldiglycinhydrazid (l. c.) verschieden ist. Die Konst. dieser Verbb. ist noch unbekannt.

 $I \xrightarrow{C_6H_5 \cdot CH \cdot CO \cdot NH \cdot NH_9} I \xrightarrow{C_6H_5 \cdot CH \cdot NH_9} I \xrightarrow{C_6H_5 \cdot CH \cdot NH_9} I \xrightarrow{C_6H_5 \cdot CH \cdot NH_9} CO$   $IV \xrightarrow{C_6H_5 \cdot CH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_9C_2H_5} \xrightarrow{C_6H_5 \cdot CH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_9} V \xrightarrow{C_6H_5 \cdot CH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_9} CO$   $VII \xrightarrow{C_9H_5 \cdot CH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot NH} CO$   $VIII \xrightarrow{C_9H_5 \cdot CH \cdot NH \cdot CO_9C_9H_5} CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2C_9H_5} CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2C_9H_5} CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_3C_9H_5} CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_3C_9H_5} CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_9 \cdot NH \cdot CO_9C_9H_5} CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_9 \cdot NH \cdot CO_9C_9H_5} CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_9 \cdot NH \cdot CO_9C_9H_5} CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_9 \cdot NH \cdot CO_9C_9H_5} CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_9 \cdot NH \cdot CO_9C_9H_5} CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_9 \cdot NH \cdot CO_9C_9H_5} CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_9 \cdot NH \cdot CO_9C_9H_5} CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_9 \cdot NH \cdot CO_9C_9H_5} CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_9 \cdot NH \cdot CO_9C_9H_5} CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_9 \cdot NH \cdot CO_9C_9H_5} CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_9 \cdot NH \cdot CO_9C_9H_5} CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_9 \cdot NH \cdot CO_9C_9H_5} CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_9 \cdot NH \cdot CO_9C_9H_5} CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_9 \cdot NH \cdot CO_9C_9H_5} CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_9 \cdot NH \cdot CO_9C_9H_5} CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_9 \cdot NH \cdot CO_9C_9H_5} CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_9 \cdot NH \cdot CO_9C_9H_5} CH_9 \cdot NH \cdot CO_9C_9H_9} CH_9 \cdot NH \cdot CO_9C_$ 

Versuch Alexander (Liebtos Ann. 258 [1890]. 70). — Dihydrazid, C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub> (I). Aus vorigem mit 4 Moll. N<sub>2</sub>H<sub>3</sub>-Hydrat u. etwas A. (W. Bad). Prismen aus W., F. 174,5<sup>5</sup>. Dihydrochlorid, C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>(I). Aus vorigem mit 4 Moll. N<sub>2</sub>H<sub>3</sub>-Hydrat u. etwas A. (W. Bad). Prismen aus W., F. 174,5<sup>5</sup>. Dihydrochlorid, C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>(I). Aus vorigem in wenig konz. HCl, krystallin. aus A. + Ä., F. 150<sup>9</sup>. — Dibenzalderin., C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>. Mit Benzaldehyd in W. + etwas verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Mikrokrystallin., fast unl. — Diisopropylidenderiv., C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>. Durch Lösen in w. Accton. Täfelchen aus A., F. 194<sup>9</sup>. — Phenylbernsteinsäurediazid. I in Eis-W. + konz. HCl lösen, mit Ä. überschichten, NaNO<sub>2</sub>-Lsg. zugeben. Öl, in der Flamme verpuffend. Äth. Lsg. entwickelt schon bei Raumtemp. N. — Dianilid, C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Durch Zusatz von Anilin zur äth. Lsg. des vorigen (Geruch nach N<sub>2</sub>H). Nadeln aus A., dann Eg., F. 220<sup>9</sup>. — Phenyläthylendiisocyanat. Äth. Azidlsg. mit Bzl. versetzen, Ä. abdest., am Verdrängungsapp. kochen. Zähes, rotbraunes, scharf riechendes Öl, nicht destillierbar. — Phenyläthylendiphenyldiharnstoff, C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>. Aus vorigem mit Anilin. Täfelchen aus verd. A., F. 208<sup>9</sup>. — Phenyläthylendicarbamidäurediäthylester. Äth. Azidlsg. mit absol. A. versetzen, Ä. abdest., bis zur beendeten N-Entw. erhitzen, A. im Vakuum abdest. Ferner aus dem Diisocyanat mit A. Zähes, braunes Öl, nicht destillierbar. — Phenyläthylendiamin (II). Aus vorigem mit konz. HCl (Rohr, 110<sup>9</sup>, 4 Stdn.) als Dihydrochlorid, C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Mit öl durchsetzte Krystalle abpressen, aus W. (Kohle), dann verd. A. reinigen. F. 274<sup>9</sup>. Mit starker KOH das ölige Amin, Kp. 240<sup>9</sup>. Aus diesem in Ä. mit HCl-Gas reines Dihydrochlorid in Täfelchen, mit CO<sub>2</sub> das Carbaminat, F. 154<sup>9</sup> (Zers.). — Phenyläthylendramtoff, C<sub>9</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (IV). Durch Erhitzen des Diisocyanats mit W., dann Kochen mit Kohle, ferner durch längeres Stehen der feuchten äth. Azidlsg., Lösen der zähen M. in A. u. Fällen mit W. Nadeln oder Täfelchen,

(Mit Hans Derlon.) Āthylbernsteinsäurediäthylester. Darst. der Säure verbessert durch Verseifen des Butan-α,β,β-tricarbonsäureesters mit 19%, ig. HCl-Eg. (1:1), ca. 30 Stdn. kochen. Säure mit A. + HCl-Gas verestern. — Dihydrazid, C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>. Wie oben in 90%, ig. A. Nadeln aus verd. A., F. 163%. Dihydrochlorid, C<sub>6</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>,

in A. mit HCl-Gas, dicke, sehr zerfließliche Prismen aus HCl-haltigem A. Dipikrai, C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>16</sub>N<sub>10</sub>, gelbe Nadeln aus alkoh. Lsgg., F. 190°. — Dibenzalderiv., C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>, mikrokrystallin. aus A., F. 197°. — Di-o-o-xybenzalderiv., C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>, winzige Tāfclchen aus A., F. 193—194°. — Di-m-nitrobenzalderiv., C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>N<sub>0</sub>, winzige Prismen aus A., F. 216°. — Dibenzoylderiv., C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>. Durch Schütteln mit C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·COCl in wss. NaHCO<sub>3</sub>-Lsg. (stets Überschuß). Tāfclchen u. Blāttchen aus A., F. 190°. — Benzoylderiv. der Athylsuccinhydrazidsäure (?), CO<sub>2</sub>H·CH<sub>2</sub>·CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)·CO·NH·NH·CO·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. Ebenso in 90°/ojg. A. + 10°/ojg. NaOH. Prismen aus A., F. 235—237°, l. schon in Soda. — Athylbernsteinsäurediazid. Darst. wie oben, ebenso die folgenden Verbb. Braungelbes Öl, in der Flamme verpuffend. — Dianilid, C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, Prismen aus A., F. 199°, jedoch nicht frei von VIII u. IX aus schon vorhandenem Diisocyanat. — Di-ptoluidid, Tāfelchen aus A., F. 225—227°. — Āthylāthylendicarbamidsäurediāthylester, C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, Prismen u. Tāfelchen aus A., F. 85°. Liefert mit konz. HCl (Rohr, 120°, 3 Stdn.) das unten folgende Diaminhydrochlorid. — Athylāthylendisocyanat, zāhes, braunes, sehr scharf riechendes Öl, nicht destillierbar. Liefert mit A. die vorige Verb. u. mit konz. HCl im Rohr das Diaminsalz. — Phenylharnstoffe C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub> (VIII) u. C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub> (IX). Aus vorigem mit Anilin. Trennung durch h. Lg. Der l. Teil ist VIII, seidige Prismen aus Lg., F. 139°. IX bildet Blāttchen aus A., F. 209°. Beide liefern mit konz. HCl (Rohr, 120°, 5 Stdn.) das folgende Diaminsalz neben CO<sub>2</sub> u. Anilinsalz. — n-Butylen-α,β-diamin, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>·CH(NH<sub>2</sub>)·CH<sub>2</sub>·NH<sub>2</sub>. Das Dihydrochlorid, C<sub>4</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, bildet aus HCl-haltigem absol. A. dieke, hygroskop. Prismen, F. 178—180°. Freies Amin, fischartig riechendes Öl, Kp. 135—145°. Dipikrat, gelbe Nädelchen aus A., F. 235—240° (Zers.). Cadmiumjodidverb., C<sub>4</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Säure mit PCl<sub>5</sub> mischen, nach ¹/<sub>2</sub>·std. Stehen unter 76 mm de

Theodor Curtius t und Wilhelm Sandhaas, Über die Bildung von Hydrazihydraziden und Hydraziaziden aus unsymmetrischen Tricarbonsäuren der Fettreihe. Während Curtius u. Gund (C. 1924. II. 319) aus dem Butan-α, β, β-tricarbonsäureester mit N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> ausschließlich das Trihydrazid erhalten haben, liefert α-Phenylpropanβ,β,γ-tricarbonsäureester ein Hydrazihydrazid in Form seines Diammoniumsalzes, aus welchem es durch Essigsäure abgeschieden wird. Vff. erteilen der Verb. Formel I, da sie die ebenfalls denkbare Formel II wegen leichterer Fünfringbldg. für weniger wahr-scheinlich halten. I zeigt amphoteren Charakter, indem es sowohl mit Basen wie mit Sauren Salze bildet. Es liefert mit HNO2 das recht beständige Hydraziazid, welches durch Alkalien zur Hydrazicarbonsäure verseift wird u. in bekannter Weise in Isocyanat, Phenylharnstoff u. Urethan umgewandelt werden kann. Bei längerem Erhitzen mit W. liefert das Hydraziazid ein Gemisch der Hydrazicarbonsäure u. des Harnstoffs R. CH<sub>2</sub>·NH·CO·NH·CH<sub>2</sub>·R, der jedoch nicht rein erhalten werden konnte (R = an CH2 CO NH NH2 in I haftender Mol.-Rest). — Abbau des Hydraziurethans zum Hydraziamin mit konz. HCl gelang nicht, da bei 100—110° die Hydrazi- u. teilweise auch die NH<sub>2</sub>-Gruppe abgespalten wurde, bei 80° aber überhaupt keine Hydrolyse eintrat. — Bei der Darst. von I bildet sich als Nebenprod. infolge Abspaltung eines CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> ein wenig Benzylbernsteinsäuredihydrazid (III), welches zum Hauptprod. wird, wenn man die Komponenten in A. kocht. Das III entsprechende Diazid wurde

noch nicht näher untersucht.

Versuche. α-Phenylpropan-β,β,γ-tricarbonsäuretriäthylester, C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>. Nach FITTIG u. Röders (Liebigs Ann. 256 [1890]. 92) aus Benzylmalonester u. Chloressigester in C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ONa-Lsg. Kp<sub>-11</sub> 195—201°. — Hydrazihydrazid, C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (I). 1. Voriges mit 3<sup>3</sup>/<sub>4</sub> Moll. wasserfreiem N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 3—4 Tage stehen lassen, das meiste N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> im H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Vakuum, Rest mit Ä. entfernen, Pulver (N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Salz) mit verd. Essigsäure verrühren. 2. Gleiches Gemisch 9 Stdn. auf W.-Bad erhitzen, dickes Öl wie vorst.

XII. 2.

behandeln. Hier entwickelt sich beim Verreiben mit Essigsäure reichlich CO2, u. aus dem Filtrat läßt sich etwas III isolieren (vgl. unten). I ist dimorph u. bildet aus W. meist Blättchen, F. 172°, bisweilen auch Nadeln, F. 148°, unl. in Ä., wl. in h. A., l. in Säuren u. Alkalien. Wss. Lsg. reagiert sauer u. reduziert ammoniakal. AgNO<sub>3</sub>-Lsg. — Diammoniumsalz, C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>N<sub>5</sub> + C<sub>2</sub>H<sub>0</sub>O. Rohprod. von der vorst. 1. Darst. liefert aus absol. A. Nädelchen mit 1 Mol. A., F. 138—139°. Wird reines I mit N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> verrieben u. der Überschuß über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> entfernt, so verbleibt das reine A.-freie Salz, F. 144—145° (Gasentw.), welches bei 100—110° 1 Mol. N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> verliert. — *Hydrochlorid*, C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub>Cl. Mit konz. HCl über KOH. Nadelrosetten aus wenig W., F. 210°. — Benzalderiv., C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Durch Schütteln in stark verd. HCl mit Benzaldehyd. Nädelchen aus verd. A., F. 215°, l. in Soda. — Isopropylidenderiv., C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Durch Erwärmen mit Aceton. Pulver aus A., F. 141,5°, beim Reiben elektr., l. in Soda, aber mit Säure nicht wieder fällbar. —  $\alpha$ -Phenylpropan- $\beta$ , $\beta$ , $\gamma$ -tricarbonsäurehydraziazid,  $C_{12}H_{11}O_3N_5=R\cdot CH_2\cdot CO\cdot N_3$  (R vgl. im theoret. Teil). Reines I in verd. HCl lösen, unter Eiskühlung NaNO<sub>2</sub>-Lsg. eintropfen, Nd. mit Eiswasser waschen, über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> trocknen. Gelbliches Pulver, nicht umkrystallisierbar, bei 190—195° sinternd, F. 202—203° (Gasentw.), auf Pt-Blech schwach verpuffend. — Hydraziisocyanat,  $C_{12}H_{11}O_3N_3=R\cdot CH_2\cdot N:CO$ . Voriges mit Na-trockenem Bzl. bis zur beendeten N-Entw. erhitzen, Prod. mit Ä. waschen. Gelbliches, feinkrystallin. Pulver, F. 203—204°, unl. in indifferenten Medien. — Hydraziphenylharnstoff, C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub> = R·CH<sub>2</sub>·NH·CO·NH·C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>. Durch Erwärmen des Azids, weniger gut des vorigen mit Anilin. Blättchen, F. 221°. — Hydraziurethan, C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub> = R·CH<sub>2</sub>·NH·CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. Desgleichen mit sd. absol. A. Blättchen, F. 232°. — Hydrazicarbonsäure,  $C_{12}H_{12}O_4N_2 = R \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . Azid mit 3 Moll. konz. KOH verdampfen, mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zers. Nädelchen aus A., F. 200°. — Benzylbernsteinsäuredihydrazid, C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub> (III). 1. Als Nebenprod. bei der 2. Darst. von I. Essigsaures Filtrat verdampfen, Sirup in h. A. aufnehmen. 2. Phenylpropantricarbonsäureester u. 3<sup>3</sup>/<sub>4</sub> Moll. N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Hydrat in der eben nötigen Menge absol. A. lösen, 7—10 Stdn. kochen. Blättchen aus A., F. 146°, ll. in W. Reduziert schon k. ammoniakal. AgNO<sub>3</sub>-Lsg. — Dibenzalderiv., C<sub>25</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>, Nadeln aus verd. A., F. 186°. — Diisopropylidenderiv., C<sub>17</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>, Nädelchen aus Bzl., F. 172°. — Benzylbernsteinsäurediazid. Wss. Lsg. von H u. Na No. M. mit ä überschichten. unter Kühlung verd. HCl. eintropfen. Hellgelbes O. NaNO2 mit Ä. überschichten, unter Kühlung verd. HCl eintropfen. Hellgelbes Öl, in der Flamme heftig verpuffend. Aus der feuchten ath. Lsg. scheidet sich eine Substanz von F. 223° ab. (Journ. prakt. Chem. [2] 125. 90—105. April 1930.) LB. Theodor Curtius †, Über das Verhalten der Salicylessigsäure und der Phenylglycin-

o-carbonsäure bei der Azidumlagerung. Vorliegende Unters. bildet eine Ergänzung zu einer früheren über die Alkyläther-α-glykolsäureazide (vgl. Journ. prakt. Chem. [2] 94 [1916]. 273). — Die Salicylessigsäure, CO<sub>2</sub>H·CH<sub>2</sub>·O·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CO<sub>2</sub>H, enthält ein aliphat. u. ein aromat. gebundenes CO<sub>2</sub>H, u. die Verschiedenheit beider Gruppen tritt im folgenden deutlich hervor. So liefert der Ester mit N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> zuerst das *Ester-hydrazid* I, dann das *Dihydrazid* II. Daraus entstehen mit HNO<sub>2</sub> das *Esterazid* III u. das Diazid IV, aus I unter gewissen Bedingungen Verb. V infolge Umsetzung von III mit unverändertem I. — In IV tritt das  $N_3$  der aliphat. Kette sehr leicht als  $N_3$ H aus, spaltet aber schwer N2 ab, während das andere N3 viel fester haftet. So liefert IV in eisgekühlter äth. Lsg. mit Anilin VI u. erst beim Eintragen in k. unverd. Anilin VII. Durch längeres Kochen in Ä. oder Eintragen in fast sd. Anilin entsteht VIII, indem die aromat. Azidgruppe zum Isocyanat umgelagert wird, welches sofort Anilin addiert.

— VI liefert beim Verkochen mit absol. A. IX u. dieses durch Hydrolyse mit HCl je nach den Bedingungen X oder XI. — Verkocht man IV mit Methyl-, Äthyl- oder Benzylalkohol, so wird teilweise auch die aliphat. gebundene Azidgruppe umgelagert unter Bldg. der öligen, nicht rein erhaltenen Diurethane XII; daneben entsteht unter N<sub>3</sub>H-Abspaltung stets XI. Die Hydrolyse der Verbb. XII mit konz. HCl bei 100° ergab CO2, NH4Cl u. Harze, diese offenbar gebildet aus den primären Spaltprodd. o-Aminophenol u.  $CH_2O$ , was durch einen ähnlichen Vers. mit fertigem o-Aminophenol bestätigt wurde. — Auch in III ist das  $N_3$  leicht ersetzbar u. spaltet schwer  $N_2$  ab. So verträgt III längeres Kochen mit Ä. u. gibt erst in sd. Bzl. das Isocyanat, welches als *Harnstoff* XIII gekennzeichnet wurde. Mit sd. A. liefert III das *Urelhan* XIV u. dieses mit konz. HCl bei 95° CO<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub>Cl u. wieder ein Harz. Diese Hydrolyse beweist die Stellung des Hydrazinrestes in I, denn der gleiche Abbau des Isomeren würde kein NH3, sondern XI ergeben. - Auch in der Phenylglycin-o-carbonsäure, CO2H·CH2·NH·C6H4·CO2H, sind die beiden CO2H ungleichwertig. So liefert der

Diathylester mit N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> je nach den Bedingungen das Esterhydrazid XV oder das Dihydrazid XVI. XV läßt sich über das Esterazid XVII in XVIII überführen, ident. mit der von Vorländer u. Weissbrenner (Ber. Dtsch. chem. Ges. 33 [1900]. 555) auf anderem Wege dargestellten Verb. (Konst.-Beweis). — Das Diazid XIX liefert nach dem Verkochen in A. mit Benzylalkohol die sehr beständige Verb. XX, dagegen nach dem Verkochen in Chlf. oder Bzl. mit Benzylalkohol die Verb. XXI, offenbar infolge der Wrkg. von Spuren W. - Mit Anilin liefert XIX zunächst XXII u. dieses mit sd. A. XXIII, wieder unter der Wrkg. von W. Bei längerer Einw. des Anilins auf XIX oder auf das entsprechende Diisocyanat entsteht XXIV. p-Toluidin wirkt etwas anders ein, nämlich unter Bldg. von XXV, d. h. Umlagerung der einen, Austausch der anderen Azidgruppe. — Durch Verkochen von XIX mit absol. A. entsteht XXVI, dessen Hydrolyse mit konz. HCl bei 110—120° CO<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub>Cl u. ein Harz ergab, dieses vermutlich gebildet aus den primären Spaltprodd. o-Phenylendiamin bzw. Brenzcatechin u. CH<sub>2</sub>O. Analog verläuft die Hydrolyse von XXIV. — Außer XV u. XVI wurde auch das sek. Esterhydrazid XXVII erhalten. — Das durch Verkochen von XVII mit absol. A. gebildete XXVIII lieferte mit konz. HCl bei 120° CO2, NH4Cl u. ein Harz, offenbar entstanden aus den primären Spaltprodd. o-Aminobenzoesäure u. CH2O.

XI C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>< O-ČH<sub>2</sub> XII CO2R·NH·CH2·O·C6H4·NH·CO2R

Vorsuche. (Mit Karl Moll.) Phenylätherglykolsäurehydrazid-o-carbonsäureäthylester,  $C_{11}H_{14}O_4N_2$  (I). In den Diāthylester langsam 2 Moll.  $N_2H_4$ -Hydrat eintragen, Krystallkuchen mit wenig A. verreiben. Säulen aus verd. A., F. 222°, wl. in h. W. Hydrochlorid,  $C_{11}H_{15}O_4N_2Cl$ , in A. mit äth. HCl, Blättchen, F. 175°, sll. in W. — Benzalderiv.,  $C_{18}H_{18}O_4N_2$ . Mit Benzaldehyd in A. Haarförmige Krystalle, F. 133°. — Isopropylidenderiv.,  $C_{14}H_{18}O_4N_2$ . Durch Lösen in Aceton u. Verd. mit W. Spießige Krystalle aus A. + W., F. 107°. — Phenylätherglykolsäure-o-carbonsäure-dihydrazid,  $C_8H_{12}O_3N_4$  (II). Analog I mit 4 Moll.  $N_2H_4$ -Hydrat (W.-Bad, 3 Stdn.). Nadeln aus verd. A. + Spur  $N_2H_4$ , F. 172°, wl. in h. W. Dihydrochlorid,  $C_9H_{14}O_3N_4Cl_2$ , in A. mit HCl-Gas, Nadeln, F. 203° (Zers.), sll. in W., A. — Dibenzalderiv.,  $C_{23}H_{20}O_3N_4$ . Durch Schütteln in W. + Tropfen HCl mit Benzaldehyd. Nadeln aus A., F. 207°. — Diisopropylidenderiv.,  $C_{15}H_{20}O_3N_4$ . Durch Lösen in Aceton entsteht ein Additionsprod.,  $C_{15}H_{24}O_5N_4$ , dieko Säulen, F. 87—91°, welches im Vakuum allmählich in das Kondensationsprod. übergeht. F. 138°, meist unl., aus A. winzige Nadeln. — Phenylätherglykolsäure-o-carbonsäurediazid (IV). Aus II in verd. HCl mit NaNO2 unter Eis-Versuche. (Mit Karl Moll.) Phenylätherglykolsäurehydrazid-o-carbonsäureätherglykolsäure-o-carbonsäurediazid (IV). Aus II in verd. HCl mit NaNO<sub>2</sub> unter Eiskühlung. Durch Verdunsten der äth. Lsg. im Vakuum Nadelkrusten, F. 65°, bei höherer Temp. verpuffend. Phenylätherglykolsäureanilid-o-carbonsäureazid, C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (VI), seidige, haarförmige Krystalle, F. 105° (Gasentw.), bei höherer Temp. verpuffend. — Phenylätherglykolsäure-o-carbonsäuredianilid,  $C_{21}H_{18}O_3N_2$  (VII), seidige Nadeln, F. 176°. — Phenylätherglykolsäureanilid-o-[phenylharnstoff],  $C_{21}H_{19}O_3N_3$  (VIII),

Nadeln aus Eg., F. 209°. — Phenylätherglykolsäureanilid-o-carbamidsäureäthylester, C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> (IX), Nadeln aus A., F. 140°. — Phenylätherglykolsäure-o-carbamidsäureäthylester, C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>5</sub>N (X). Aus IX mit viel sd. 1°/oig. HCl. Blättchen aus W., F. 95°. — o-Aminophenylätherglykolsäureanhydrid, C<sub>8</sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N (XI). Aus VIII, IX oder X mit konz. HCl (Rohr, 120°, 4—6 Stdn.). Blättchen aus wss. A. (Kohle), F. 173°. — Sek. Salicylessigsäureäthylesterhydrazid, C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub> (V). Lsg. von I in stark verd. HCl mit Ä. überschichten, unter Eiskühlung 2 Moll. NaNO<sub>2</sub>-Lsg. eintropfen. V scheidet sich an der Grenze zwischen beiden Schichten aus. Nadeln aus A., F. 167°. — Phenylätherglykolsäuregrid-o-carhomsäureäthylester (III). Durch Eintropfen der stark verd. ätherglykolsäureazid-o-carbonsäureäthylester (III). Durch Eintropfen der stark verd. salzsauren Lsg. von I in überschüssige NaNO2-Lsg. Gelbliche Tafeln aus Ä. beim Verdampfen im Vakuum, F. 430, bei höherer Temp. verpuffend, an der Luft zersetzlich. — Phenylätherglykolsäureanilid-o-carbonsäureäthylester,  $C_{17}H_{17}O_4N$ . Äth. Lsg. von III mit Anilin kurz kochen. Spießige Krystalle aus verd. A., F. 93°. — [Phenoxymethyl]-carbamidsäure-o-carbonsäurediäthylester (XIV), gelbes Öl, l. in A., Ä., unl. in W., nicht destillierbar. — [Phenoxymethyl]-phenylharnstoff-o-carbonsäureäthylester, C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> (XIII). III in trockenem Bzl. verkochen, Bzl. im Vakuum abdest., dickes, braunes Öl (Isocyanat) mit Anilin 2 Stdn. erwärmen, letzteres mit W.-Dampf enterpron. Auch Fig. 1 W. Flesler. F. 2019, resist und

fernen. Aus h. Eg. + W. Flocken, F. 204°, meist unl.

(Mit Rudolf Fingado.) Phenylglycin-o-carbonsäuredihydrazid, C9H13O2N5 (XVI). (Mit Rudolf Fingado.) Phenylglycin-o-carbonsaurednydrazid,  $C_9H_{13}O_2N_5$  (XVI). Aus dem Diäthylester u. 2 Moll.  $N_2H_4$ -Hydrat (W.-Bad, 8 Stdn.). Prismen aus A., F. 161°. Dihydrochlorid,  $C_9H_{15}O_2N_5$ Cl., durch Verreiben mit konz. HCl, Pulver aus HCl + A., F. 201°, sil. in W. Dipikrat,  $C_{21}H_{19}O_{16}N_{11}$ , orangerote Blättchen aus W., F. 185°. — Dibenzalderiv.,  $C_{23}H_{21}O_2N_5$ , Nädelchen aus A., F. 253°, meist unl. — Diisopropylidenderiv.,  $C_{15}H_{21}O_2N_5$ , Nädelchen aus Aceton, F. 205°. — Phenylglycin-o-carbonsäurediazid,  $C_9H_7O_2N_7$  (XIX). Durch Eintropfen von NaNO<sub>2</sub>-Lsg. in die wss. Lsg. obigen Dihydrochlorids bei 0°. Dabei tritt deutlicher  $N_3H$ -Geruch auf, wohl infolge Bldg. eines wasserl. sek. Dihydrazids. Hellgelbes Pulver, F. 56° unter Vernuffung. Für die folgenden Bkk überschichtet man bei der Davet mit Ä unter Verpuffung. Für die folgenden Rkk. überschichtet man bei der Darst. mit Ä., welcher das Azid aufnimmt, wäscht mit eisk. Sodalsg. u. Eiswasser u. trocknet über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — [Anilinomethyl]-carbamidsäure-o-carbamidsäurediäthylester (XXVI), zähes, Na<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>. — [Antinomethyl]-caroamiasaure-o-caroamiasaure-analyseser (AAYA), zenes, and makelbraunes Öl, nicht destillierbar. — [Anilinomethyl]-carbamidsäurebenzylester-o-carbonsäureazid, C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N<sub>5</sub> (XX), gelbe, seidige Nadeln aus A., F. 112°, auf dem Spatel schwach verpuffend. — Diphenylharnstoff-o,o'-di-[aninomethylcarbamidsäure-benzylester], C<sub>31</sub>H<sub>32</sub>O<sub>5</sub>N<sub>6</sub> (XXI), Blättehen aus ca. 30°/<sub>0</sub>ig. A., F. 195° (Zers.). — Phenyl-anilinomethyl]-harnstoff-o-carbonsäureazid (XXII). Ath. Lsg. von XIX mit überschüssigem Anilin bei 0° ca. 1 Tag stehen lassen. Gelbe Nadeln aus 60° w. A., bei 156° verpuffend. — Diphenylharnstoff-o,o'-di-[aminomethylphenylharnstoff], C29H30O3N8 (XXIII), rhomb. Blättchen, F. 232°. — Phenyl-[anilinomethyl]-harnstoff-o-[phenyl-harnstoff], C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>N<sub>5</sub> (XXIV). 1. Aus dem äth. Filtrat von XXII bei weiterem Stehen. 2. Äth. Lsg. von XIX mit Bzl. versetzen, Ä. abdest., einige Stdn. kochen, Bzl. im Vakuum abdest., öliges Diisoeyanat mit Anilin umsetzen. Nadeln aus A., F. 182°. — p-Tolyl-[anilinomethyl]-harnstoff-o-carbonsäure-p-tolyl-did, C<sub>23</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub> (XXV). Aus XIX u. p-Tolyl-linin Ä., Nd. in sd. Chlf. unter Zutropfen von A. lösen. Rhomb. Blättelben p. Nadeln. F. 1969. — Phenylalvin hadragid-o-carbonsäure-githylester. C. H. O. N. chen u. Nadeln, F. 195°. — Phenylglycinhydrazid-o-carbonsäureäthylester, C11H15O3N3 (XV). Aus 4 Teilen Diäthylester u. 1 Teil N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Hydrat (W.-Bad, 4 Stdn.). Blättchen aus A., F. 125°, in Lsg. schwach blau fluorescierend. *Hydrochlorid*, C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>Cl, mkr. Nādelchen aus w. konz. HCl+A., F. 237°. — Benzalderiv.,  $C_{18}H_{19}O_3N_3$ , Nādelbüschel aus A., F. 182°, in A. prāchtig blau fluorescierend. — Isopropylidenderiv., Nādeln, F. 162°, in Lsg. prāchtig blau fluorescierend. — Phenylglycinhydrazidocarbonsāure,  $C_9H_{11}O_3N_3$ . XV in  $10^9/_0$ ig. NaOH bei höchstens  $60^9$  lösen, mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> genau neutralisieren. Nadeln aus A., F. 200,5°, aber schnell sinkend, in Lsg. blau fluorescierend. — Benzalderiv., C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>, Kryställchen aus viel A., F. 260°. — Isopropylidenderiv., C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>, filzige M. aus A., F. 237°. — Sek. Phenylglycinhydrazid-o-carbonsäureäthylester, C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub> (XXVII). Aus 2 Moll. Diāthylester u. 1 Mol. N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·Hydrat (W.-Bad, 8 Stdn.). Nädelchen aus viel A., F. 248°, meist unl. — Phenylglycinazid-o-carbonsäureäthylester (XVII). Hydrochlorid von XV in h. W. lösen, rasch abkühlen, Suspension mit Ä. überschichten, unter Eiskühlung NaNO<sub>2</sub>-Lsg. eintropfen usw. Öl, in der Flamme verpuffend. — Phenylglycinanilid-o-carbonsäure-äthylester, C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> (XVIII). Äth. Lsg. von XVII mit Anliin stehen lassen. Nadeln aus A., F. 166°. — [Anilinomethyl]-carbamidsäure-o-carbonsäurediäthylester (XXVIII), braunes, zähes Öl. (Journ. prakt. Chem. [2] 125. 106—38. April 1930.) LINDENBAUM. Theodor Curtius † und Hans Sauerberg, Einwirkung von Hydrazin auf Butyrolacton-α-carbonsäureester. Dieser Ester (I) liefert mit N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> zuerst das Esterhydrazid II u. dann das Dihydrazid III. Diese Verbb. verhalten sich ganz verschieden. Während II gegen Mineralsäuren unbeständig ist u. kein definiertes Benzalderiv. liefert, bildet III ein ziemlich beständiges Dihydrochlorid u. ein krystallisiertes Dibenzalderiv. Während ferner II mit HNO<sub>2</sub> unter N<sub>3</sub>H-Bldg. I zurückliefert, erhält man aus III das verhältnismäßig beständige Lactonsäureazid IV. Letzteres reagiert in Ä. mit Anilin unter Bldg. des Lactonsäureanilids, mit p-Toluidin dagegen unter Bldg. von V, welches, in A. mit äth. HCl erwärmt, unter Abspaltung von p-Toluidin in das Lactonsäuretoluidid übergeht. — Durch Verkochen der äth. Lsg. von IV unter Zusatz von CCl<sub>4</sub> wurde ein Prod. von der annähernden Bruttoformel C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>N<sub>6</sub> erhalten, welches aber, da es sich auf keine Weise reinigen ließ, wahrscheinlich ein Gemisch verschiedener Substanzen darstellte. Es zeigte die merkwürdige Eig., schon mit k. W. reichlich CO<sub>2</sub> zu entwickeln. Die Zers. mit sd. W. ergab außer CO<sub>2</sub> etwas N<sub>3</sub>H u. NH<sub>3</sub> u. die Hydrolyse mit w. HCl außer NH<sub>4</sub>Cl ein aldehyd. Spaltprod. Durch Verkochen der äth. Lsg. von IV mit absol. A. entstand ein krystallin. Prod. von F. 147°, welches mit h. konz. HCl verkohlte, mit h. verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> lebhaft CO<sub>2</sub> u. mit h. NaOH unter Gelbfärbung NH<sub>3</sub> entwickelte. Zu einer weiteren Unters. reichten die verfügbaren Substanzmengen nicht aus.

O——CO
OH CO·NH·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CH<sub>3</sub>

Versuche. [β-Oxyäthyl]-malonsäureäthylesterhydrazid, C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> (II). I unter Rühren mit 1 Mol. N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Hydrat versetzen, erstarrtes Gemisch abpressen. Nadeln aus Bzl., F. 82°, ll. in W., A., unl. in Ä. Verd. Säuren spalten sofort N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> ab. — [β-Oxyäthyl]-malonsäuredihydrazid, C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (III). Wie vorst. mit etwas über 2 Moll. N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Hydrat oder auch aus II. Nadeln aus 90°/<sub>0</sub>ig. A., F. 144° (Zers.), ll. in W. (lackmusneutral). Reduziert ammoniakal. AgNO<sub>3</sub>-Lsg. W. verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder k. konz. HCl spalten N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> ab. Dihydrochlorid, C<sub>5</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>, in alkoh. Suspension mit āth. HCl, Nādelchen, F. 153—154°. — Dibenzalderiv., C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Durch Schütteln in W. + Spur HCl mit Benzaldehyd. Nadeln aus h. A. + wenig W., F. 198° (Zers.). — Acetophenonverb., C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Darst. bei 125°. Nadeln aus stark verd. A., F. 191° (Zers.). — Butyrolacton-α-carbonsäureazid (IV). Wss. Lsg. von III mit Ä. überschichten, unter Eiskühlung 16°/<sub>0</sub>ig. HCl, dann NaNO<sub>2</sub>-Lsg. eintropfen, äth. Lsg. mit Eiswasser waschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> trocknen. Gelbes Öl, bei Raumtemp. bald Zers., aus dem Spatel verpuffend, bei raschem Erhitzen explodierend. — Butyrolacton-α-carbonsäure-arilid, C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N, Nädelchen aus 50°/<sub>0</sub>ig. A., F. 137°, unverändert l. in Anilin. — [β-Oxyäthyt]-malonsäuredi-p-toluidid, C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> (V), aus verd. A., F. 248°. — Butyrolacton-α-carbonsäure-p-toluidid, C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N, aus A., F. 127°. — Prod. C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>9</sub>N<sub>6</sub>, rötlich, krystallin., bei 70—90° starkes Aufblähen, bei ca. 150° Tropfenbldg., dann Verkohlung. (Journ. prakt. Chem. [2] 125. 139—51. April 1930.) Lindenbaum.

Theodor Curtius †, Über die Harnstoffbildung aus Aziden von Mono- und Dialkylessigsäuren. Von der Isoamylessigsäure aus wurde mittels der Azidrk. das bekannte Isohexylamin dargestellt. Dieses Verf. ist präparativ wertvoll, weil es sofort ein reines Amin liefert. Das Azid obiger Säure, welches gleich den unten folgenden Aziden sehr unbeständig ist u. schon beim Stehen der äth. Lsg. unter N-Entw. in das Isocyanat I übergeht, gab beim Verkochen mit A. ganz n. das Urethan, dagegen beim Verkochen mit W. keinen Harnstoff, sondern das bekannte Säureamid II, welches als Nebenprod. auch bei der Darst. von I u. dem Urethan entstand. Fertiges I liefert mit sd. W. glatt den Harnstoff III, welcher auch durch Anlagerung von Isohexylamin an I dargestellt wurde. — Von der Athylisobutylessigsäure aus wurde das Amin IV erhalten. Das Azid dieser Säure lieferte mit sd. W. zugleich den symm. Harnstoff (2 Formen) u. das Säureamid. Die Konst. aller Säureamide u. Harnstoffe wurde durch Hydrolyse mittels konz. HCl unter Druck sichergestellt. — Das Azid der Isobuttersäure lieferte mit sd. W. viel symm. Harnstoff. Letztere beiden Verbb. entstanden auch beim Verkochen der äth. Azidlsg. neben dem Isocyanat u. außerdem noch Monoisoamylharnstoff. — Von der Isobutylisoamylessigsäure aus wurde das Amin V dargestellt,

ident. mit dem von Konowalow (C. 1906. II. 314) auf anderem Wege erhaltenen Amin. Das Azid der Säure ergab über das Isocyanat den symm. Harnstoff. — Die obigen symm. Dialkylharnstoffe schm. entweder sehr tief (gegen 40°) oder sehr hoch (bis 230°), u. zwar besteht die Regel, daß die Monoalkyl essigsäuren die tiefschm., die Dialkyl essigsäuren die hochschm. Harnstoffe liefern. — Die Bldg. der Säure-amide ist schwer erklärlich. Sie können aus den Aziden nur durch Einw. von NH<sub>3</sub> u. Abspaltung von N<sub>3</sub>H, welches auch nachweisbar ist, hervorgehen, aber die Herkunft des NH<sub>3</sub> ist ganz unklar. Dasselbe gilt für die Bldg. von Monoalkylharnstoff aus Isocyanat u. NH<sub>3</sub>.

I  $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_3 \cdot CH_3 \cdot N : CO$  II  $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3 \cdot CH$ 

Versuche. (Mit Wilhelm Sieber.) Isoamylacethydrazid. Isoamylessigsäureäthylester (Darst. nach Paal u. Hoffmann, Ber. Dtsch. chem. Ges. 23 [1890]. 1497) mit fast 2 Moll. N2H4-Hydrat u. sehr wenig absol. A. 5 Stdn. kochen, 4-5 Tage über H.SO, stehen lassen. F. 37-40°, Il., auch in W., nicht umkrystallisierbar. Gibt mit ath. HCl das Hydrochlorid, C<sub>7</sub>H<sub>17</sub>ON<sub>2</sub>Cl, silberglänzende, hygroskop. Schuppen, bei 115° sinternd, F. 174° (Gasentw.). — Benzalderiv., C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>ON<sub>2</sub>. Mit Benzaldehyd in W. Schuppen aus 50°/<sub>0</sub>ig. A., F. 93°. — Symm. Di-[isoamylacetyl]-hydrazin, C<sub>14</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Aus obigem Hydrazid mit J in absol. A., mit etwas SO<sub>2</sub> einengen, mit W. fällen. Blättchen aus verd. A., F. 123°. — Isoamylessigsäurenzid. Wss. Lsg. obigem Hydrozid mit J in absol. A. Start and St chlorids mit A. überschichten, unter Eiskühlung NaNO2-Lsg. eintropfen usw. Stechend ricchendes Öl, auf dem Spatel verpuffend. — Isohexylcarbamidsäureäthylester, C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N. Ath. Azidlsg. mit absol. A. kochen, dabei Ä. abdest. Bewegliche Fl., Kp. 13 122°, fruchtartig riechend. — Isoamylacetamid, C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>ON (II), silberglänzende Blätichen aus Lg., F. 103°, im Vakuum sublimierbar. — Isohexylaminhydrochlorid, C<sub>6</sub>H<sub>16</sub>NCl. Aus vorvorigem mit konz. HCl (Rohr, 110—120°, 5—6 Stdn.), verdampfen, in A. mit Kohle kochen. Schuppen aus A. + Ä., bei 190° sinternd, F. ca. 220°. —Freies Amin, C<sub>6</sub>H<sub>15</sub>N. Aus vorigem mit festem KOH unter Ä. + sehlen lässen. Kp. 122 Haus Vorlighm Int. Testein Korl under A. — Sein Wenig W., 2 rage stein tassen. Rp. 1230. Chloroplatinat, (C<sub>6</sub>H<sub>16</sub>N)<sub>2</sub>PtCl<sub>8</sub>, gelbe Plättchen aus W., Zers. über 2000. HgCl<sub>2</sub>-Verb., C<sub>6</sub>H<sub>15</sub>NCl<sub>2</sub>Hg, Tafeln aus W., F. 185—1870. Pikrat, C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub>, gelbe Blättchen aus W., F. 123—1250. — Symm. Isohexylphenylharnstoff. Aus vorigem mit C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·NCO. Täfelchen aus verd. A., F. 840. — Isohexylisocyanat, C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>ON (I). Äth. Azidlsg. mit Chlf. kochen, dabei Ä. abdest. Sehr unangenehm, stechend riechende. Äth. Azidlsg. mit Chlf. kochen, dabei Ä. abdest. Sehr unangenehm, stechend riechende, Schleimhäute reizende Fl., Kp. 50°. — Symm. Diisohexylharnstoff, C<sub>13</sub>H<sub>28</sub>ON<sub>2</sub> (III), Krystalle aus verd. A., F. 44°. — Isohexylureidoessigsäureäthylester, i-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>·NH·CO·NH·CH<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. Aus I u. Glycinäthylester. Nadeln aus verd. A., F. 48—50°. Bei anderen Verss. blieb das Prod. ölig. — Freie Säure, C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. Mit KOH (1:1) kochen, mit HCl ansäuern, ausäthern. Blätter aus W., F. 121—123°. — Hydrazid. Aus dem Ester u. N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Hydrat. F. 115—116°. Benzalderiv., C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>, krystallin. aus verd. A., F. 211°. — Amid. Aus dem Ester mit konz. NH<sub>4</sub>OH. F. 130—132°. (Mit Fanny Nadenheim.) Athylisobutylmalonsäurediäthylester, C<sub>13</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>. Aus Isobutylmalonester (vgl. FISCHER u. SCHMITZ, Ber. Dtsch. chem. Ges. 39 [1906]. 351) u. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>J in sd. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ONa-Lsg. Kp.<sub>13</sub> 121—124°. — Freie Sädre, C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>. Mit sd. konz. wss. KOH. Aus Bzl.-Lg., F. 97—98°. — Athylisobutylessigsäure, C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>. Aus voriger bei ca. 110°. Kp.<sub>746</sub> 213—219°. NH<sub>4</sub>-Salz strahlig krystallin. Ag-Salz, C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>Ag, lichtbeständig. — Athylester, C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>. In A. mit HCl-Gas unter Eiskühlung. Kp.<sub>747</sub> 178°, angenehm riechend. — Hydrazid, C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>ON<sub>2</sub>. Vorigen mit 2 Moll. wasserfreiem N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> u. wenig absol. A. in VOLHARDscher Bombe 3 Tage auf 125° erhitzen, über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erstarren lassen. Seidige Nadeln aus Ä.-Lg., F. 74°, ll., 125° erhitzen, über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erstarren lassen. Seidige Nadeln aus Ä.-Lg., F. 74°, ll., auch in W. Reduziert schon k. ammoniakal. AgNO<sub>3</sub>-Lsg. *Hydrochlorid*, C<sub>8</sub>H<sub>19</sub>ON<sub>2</sub>Cl, auch in W. Reduziert schon k. ammomakal. AgNO<sub>3</sub>-Lsg. Hydrochtorid, C<sub>8</sub>H<sub>19</sub>ON<sub>2</sub>Cl, mit äth. HCl, Nädelchen, bei 90° sinternd, F. 105°, sehr hygroskop. Pikrat, C<sub>14</sub>H<sub>21</sub>O<sub>8</sub>N<sub>5</sub>, aus verd. A. feurig gelb, krystallin., F. 79°. — Benzalderiv., C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>ON<sub>2</sub>, silberglänzende, beim Reiben stark elektr. Blätter aus verd. A., F. 73—76°, manchmal 88°. — o-Oxybenzalderiv., C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, Nädelchen aus verd. A., F. 117°. — Acetylderiv., C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, Nädelchen aus Bzl.-Lg., F. 124°. — Benzoylderiv., C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, Kryställchen aus Lg., F. 141°. — Symm. Di-[äthylisobutylacetyl]-hydrazin, C<sub>16</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Aus dem prim. Hydrazid wie oben. Ferner als Nebenprod., wenn bei der Darst. des prim. Hydrazids die Temp. auf 150° ericht Blättehen aus verstard. A. F. 204°. — Athylisobutylacetigaria die Temp. auf 150° steigt. Blättchen aus verd. A., F. 204°. — Athylisobutylessigsäure-

azid. Darst. wie oben. Öl. — Symm. Di-[äthylisobutylcarbin]-harnstoff, CO[NH. CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)·CH<sub>2</sub>·CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>. Äth. Azidlsg. mit W. erwärmen, bis der Ä. abdest. ist, ca. 8 Stdn. kochen, Rohprod. mehrmals aus Ä. umkrystallisieren. Seidige Nadeln, F. 223°, u. aus der äth. Mutterlauge ein Pulver von F. 215°. — Athylisobutylacetamid, C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>ON. Aus dem wss. Filtrat des vorigen Rohprod. durch Ausäthern. Spießige Nadeln aus Ä., dann h. A. + W., F. 88°. — [Athylisobutylcarbin]-isocyanat, C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>ON. Trockene äth. Azidlsg. 12 Stdn. stehen lassen, A. abdest., fraktionieren. Bewegliche, stechend riechende Fl., Kp. 750 165°, ziemlich beständig gegen W., mit dem es erst bei längerem Schütteln obigen Harnstoff liefert. — Symm. [Athylisobutylcarbin] phenylharnstoff, C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>ON<sub>2</sub>. Aus vorigem durch Erhitzen mit 1 Mol. Anilin. Nadeln aus verd. A., F. 100°. — [Athylisobutylcarbin]-carbamidsäureäthylester, C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>N. Äth. Azidlsg. mit absol. A. ca. 12 Stdn. erhitzen, fraktionieren. Dieke, angenehm riechende Fl., Kp. 28 128°, in festem CO<sub>2</sub> glasig erstarrend. — [Athylisobutylearbin]-amin (IV). Aus vorigem mit konz. HCl (Rohr, 110°, 2 Tage) das Hydrochlorid, C<sub>7</sub>H<sub>18</sub>NCl, Krystalle aus A. + Ä., bei 177° sinternd, F. 185°. Chloroplatinat, (C<sub>7</sub>H<sub>18</sub>N)<sub>2</sub>PtCl<sub>8</sub>, gelbe Nadeln aus W., bei 180° sinternd, Zers. über 200°. Pikrat, C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub>, gelbe Nädelchen aus W. 120° (190°). W., F. 123°. Freies Amin, C<sub>7</sub>H<sub>17</sub>N, aus dem Hydrochlorid wie oben, Kp. 130—134°,  $D_{15}$  0,7278,  $n_{D}^{21} = 1,4160$ , scharf aminartig riechend. Zieht aus der Luft  $CO_{2}$  an u.

D. 15 0,7278, n<sub>D</sub><sup>21</sup> = 1,4160, scharf aminartig riechend. Zieht aus der Lutt CO<sub>2</sub> an u. gibt mit HgCl<sub>2</sub> in A. mkr. Täfelchen.

(Mit Otto Hambsch.) Isobuttersäurehydrazid, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>ON<sub>2</sub>. Durch 3-std. Kochen des Äthylesters mit 1,2 Mol. wasserfreiem N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> u. Trocknen über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. F. 104°, in perlmutterglänzenden Blättchen sublimierend. Hydrochlorid, C<sub>4</sub>H<sub>11</sub>ON<sub>2</sub>Cl, mit äth. HCl, aus A.-Ä., F. 122°, sehr hygroskop. Pikrat, C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>8</sub>N<sub>5</sub>, gelbe Nadeln aus W., F. 114°. — o-Oxybenzalderiv., C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus verd. Å., F. 170°. — Acetophenonverb., C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>ON<sub>2</sub>, seidige Blättchen aus verd. A., F. 154°. — Acetylderiv., C<sub>4</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus A., F. 156°. — Benzoylderiv., C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus verd. A., F. 178°. — Symm. Dissobutyrylhydrazin, C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Aus dem prim. Hydrazid wie oben. Nadeln, F. 239°. — Isobuttersäureazid. Durch Eintragen der verd. HCl-Lsg. des Hydrazids in NaNO<sub>2</sub>-Lsg. unter Eiskühlung u. Ausäthern. Die äth. Lsg. beginnt sofort N zu entwickeln. Ol, wie N<sub>3</sub>H, aber mehr fettig riechend, stets schon Isocyanat enthaltend. — Isopropylisocyanat, C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>ON. Durch Abdest. der äth. Azidlsg. Kp.<sub>756</sub> 72°, sehr emp-Isopropylisocyanat, C4H7ON. Durch Abdest. der äth. Azidlsg. Kp. 720, sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit unter Bldg. des folgenden. — Symm. Diisopropylharnstoff, C<sub>2</sub>H<sub>16</sub>ON<sub>2</sub>. 1. Durch Erwärmen der äth. Azidlsg. mit W. (daneben etwas Isobutyramid, F. 129°). 2. Aus vorigem mit sd. W. Spieße aus verd. A., F. 192°. — Symm. Isopropylphenylharnstoff, C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>2</sub>. Aus vorvorigem mit. Anilin. Nädelchen aus verd. A., F. 156°. — Diisopropylhydrazodicarbonamid, (i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>·NH·CO·NH—)<sub>2</sub>. Aus verd. Isocyanat in Ä. mit wasserfreiem N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. Aus A. oder Bzl., F. 212°. — Isopropylureidossigsgegethylester. C.H. O.N. Ebenso mit Clycinäthylester. Nädelchen aus h. A. essigsäureäthylester, C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. Ebenso mit Glycinäthylester. Nädelchen aus h. A. + W., F. 100°. — *Hydrazid*, C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>. Voriges in wenig absol. A. mit wasserfreiem N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> erwärmen, im Exsiccator eintrocknen. Nädelchen aus A., F. 179°, ll. in W. Reduziert k. ammoniakal. AgNO<sub>3</sub>-, h. Fehlingsche Lsg. Hydrochlorid, C<sub>6</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>Cl, mit äth. HCl, hygroskop. Flocken. Benzalderiv., C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>, aus verd. A., F. 225° (Zers.). — Azid, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N<sub>5</sub>. Aus vorigem wie üblich. Feinkrystallin., F. gegen 100°, auf dem Spatel verpuffend. Wird schon von W. unter N<sub>3</sub>H-Bldg. verseift. — Isobutylacethydrazid, C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>2</sub>. Aus dem Äthylester wie oben (W.-Bad). F. 35—38°. Reduziert k. ammoniakal. AgNO<sub>3</sub>-, h. Fehlingsche Lsg. Hydrochlorid, C<sub>6</sub>H<sub>15</sub>ON<sub>2</sub>Cl, Blättehen aus A.-Ä., bei 90° sinternd, bei höherer Temp. Zers. Pikrat, C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>O<sub>8</sub>N<sub>5</sub>, gelbe Nadeln aus Bzl., F. 117°. — Benzalderiv., C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>ON<sub>2</sub>, aus verd. A., F. 89°. — o-Oxybenzalderiv., C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, seidige Nādelchen aus verd. A., F. 153°. — Acetohenonverb., C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>ON<sub>2</sub>, aus verd. A., F. 89°. — Acetylderiv., C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus Bzl., F. 87°. — Benzoylderiv., C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus verd. A., F. 121°. — Symm. Di-[isobutylacetyl]-hydrazin, C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Aus dem primären Hydrazid wie oben. Aus Bzl. oder verd. A., F. 138—139°. — Isobutylessigsäureazid, erst käsiger Nd., dann ölig. — Isobutylacetamid, C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>ON. 1. Durch Kochen der āth. Azidlsg. mit W. 2. Aus Isobutylacetylehlorid u. NH<sub>3</sub>-Gas unter Kühlung. Blättehen aus Bzl., F. 120°. — Isoamylisocyanat, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>ON. Durch Kochen der āth. Azidlsg. Kp. 132°, sehr scharf riechend. Dest.-Rückstand erstarrte teilweise zu vorigem. Öliger Rest lieferte durch Vakuum Reduziert k. ammoniakal. AgNO<sub>3</sub>-, h. Fehlingsche Lsg. Hydrochlorid, C<sub>6</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>Cl, Dest.-Rückstand erstarrte teilweise zu vorigem. Öliger Rest lieferte durch Vakuumdest.: 1. Isoamylharnstoff, C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>2</sub>, silberglänzende Blättchen aus verd. A., F. 94°; zum Vergleich aus Isocyanat u. konz. NH OH dargestellt. 2. Den folgenden Harnstoff. 3. Als Rückstand obiges sek. Hydrazid. — Symm. Diisoamylharnstoff, C<sub>11</sub>H<sub>24</sub>ON<sub>2</sub>. 1. Als Nebenprod. obigen Acetamids (1. Darst.). 2. Aus dem Isocyanat mit sd. W.

3. Aus demselben u. Isoamylamin. Aus verd. A. erst ölig, dann fest, F. 46°. — Isoamylaminhydrochlorid,  $C_5H_{14}NCl$ . Aus vorigem mit konz. HCl (Rohr, 125—130°, 5 Stdn.). Blättchen aus absol. A. + Å., F. 208°. — Symm. Isoamylphenylharnstoff,  $C_{12}H_{18}ON_2$ . Aus Isocyanat u. Anilin. Blättchen aus A. + W., F. 116°. — Isoamylureidoacethydrazid,  $C_8H_{18}O_2N_4$ . Isocyanat mit Glycinäthylester kondensieren, fl. Ester mit wasserfreiem  $N_2H_4$  umsetzen. Aus A., F. 114—116°. Reduziert k. ammoniakal. AgNO3° u. h. Fehlingsche Lsg. — Benzalderiv.,  $C_{15}H_{22}O_2N_4$ , aus verd. A., F. 192°. — Das zugehörige Azid wird, wie obiges Isopropylhomologe, leicht zur Säure u.  $N_3H$  hydrolysiert, zerfällt aber nicht freiweillig in  $N_2$  u. Isocyanat.

(Mit Wolfgang Ritter.) Isobutylisoamylmalonsäurediäthylester. Aus Isobutylmalonester u. i-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>Br in sd. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ONa-Lsg. Kp.<sub>14</sub> 145°. — Freie Säure, C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>. Mit sd. sehr konz. KOH. Krystalle aus Bzl., F. 122—124°. — Isobutylisoamylessigsäure. Aus voriger bei 140—150°. Kp.<sub>755</sub> 243—250°. — Äthylester, C<sub>13</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>. In A. mit HCl-Gas unter Kühlung. Kp.<sub>741</sub> 216—220°, sehwach aromat. riechend. — Hydrazid. Aus vorigem mit ca. 2 Moll. wasserfreiem N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (Rohr, 125—130°, 30—40 Stdn.), im H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Vakuum eintrocknen. F. 35—40°, nicht ganz rein erhalten. Reduziert ammoniakal. AgNO<sub>3</sub>-Lsg. Hydrochlorid, C<sub>11</sub>H<sub>25</sub>ON<sub>2</sub>Cl, mit äth. HCl, nach Reinigung mit Lg. u. Ä. F. 164°, beim Verdunsten der äth. Lsg. seidige Nadeln. Pikrat, C<sub>17</sub>H<sub>27</sub>O<sub>5</sub>N<sub>5</sub>, Nädelchen aus verd. A., F. 101—102°. — Benzalderiv., C<sub>18</sub>H<sub>28</sub>ON<sub>2</sub>, silberglänzende Blättchen aus verd. A., F. 112°. — Acetophenonverb., C<sub>19</sub>H<sub>30</sub>ON<sub>2</sub>. Nadeln aus verd. A., F. 100°. — Acetylderiv., C<sub>13</sub>H<sub>26</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>, aus verd. A., F. 120°. — Benzoylderiv., C<sub>18</sub>H<sub>38</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>, Nädelchen aus verd. A., F. 124°. — Symm. Di-[isobutylisoamylacetyl]-hydrazin, C<sub>22</sub>H<sub>44</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Aus dem prim. Hydrazid wie oben. Nädelchen aus verd. A., bei ca. 200° sinternd, F. 225—227°. — Isobutylisoamylessigsäureazid, ölig. Die äth. Lsg. entwickelt bei Raumtemp. bald N u. gibt beim Schütteln mit AgNO<sub>3</sub>-Lsg. kein N<sub>2</sub>Ag. — [Isobutylisoamylcarbin]-isocyanat, C<sub>11</sub>H<sub>21</sub>ON. Durch Kochen der äth. Azidlsg. Kp.<sub>25</sub> 105—115°, Kp. 210—220°, wenig stechend riechend. — Symm. Di-[isobutylisoamylcarbin]-harnstoff, C<sub>11</sub>H<sub>44</sub>ON<sub>2</sub>. Aus vorigem mit sd. W. Nadeln aus verd. Blätter aus absol. A., F. 228 bis 230°. — [Isobutylisoamylcarbin]-harnstoff, C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>ON<sub>2</sub>. Aus Isocyanat u. w. konz. NH<sub>4</sub>OH. Nadeln aus verd. A., F. 103°. — Symm. [Isobutylisoamylcarbin]-phenylharnstoff, C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>ON<sub>2</sub>. Mit Anilin. Nädelchen aus A. + W., F. 190°. — [Isobutylisoamylcarbin]-phenylharnstoff, C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>ON<sub>2</sub>. Mit Anilin. Nädelchen aus A. + W., F. 190°. — [Isobutylisoamylcarbin]-harnin(Y). Aus vorigem wie

1930. Heidelberg, Univ.)

Karl Fuchs und Philipp Groß, Über die Einwirkung von Alkalimetallen und alkaliorganischen Verbindungen auf aromatische Sulfoxyde. (Vgl. C. 1930. I. 49.) Vff. haben untersucht, ob die Einw. von Alkalimetallen oder solche leicht abgebenden Verbb. auf aromat. Sulfoxyde zu Radikalen mit 3-wertigem S führt, welche den Metallketylen entsprechen würden. Die Rkk. wurden unter N ausgeführt. - In Bzl. gel. Diphenylsulfoxyd reagiert mit Na (1 Atom) erst bei vielstd. Erwärmen auf 80—90° unter Bldg, eines bräunlichen, unl. Nd. Nach 1 Jahr war das Na verschwunden. Nach Öffnung wurde mit CO2 zers., wobei deutlich Entfärbung eintrat. Erhalten: Diphenylsulfid, wenig Thiophenolal, unverl rauchtes Sulfoxyd u.  $Na_2CO_3$ . — Der gleiche Vers. mit Di-p-tolylsulfoxyd ergab eine tiefrote, ca. 0,01-n. Lsg. u. einen Nd. Die rote Lsg. lieferte mit CO<sub>2</sub> unter sofortiger Entfärbung ein wenig *Dimethyldibenzothiophen* (Sulfon, F. 287—288°). — Carbonsäuren wurden bei beiden Verss. nicht gefunden. Die erhaltenen Zers,-Prodd. erklären sich leicht, wenn in den gefärbten Prodd. den Metallketylen oder Dimetallketylen analoge Verbb. vorliegen. — Im Gegensatz zu den Ketonen reagiert Diphenylsulfoxyd in äth. Lsg. mit [Diphenylyl]-phenylketonkalium nicht. Gibt man aber eine äth. Lsg. des Sulfoxyds zu einer filtrierten äth. Lsg. von Triphenylmethylnatrium, so schlägt die Farbe nach Violettrot um. Bei —60 bis —70° scheiden sich violettrote Nadeln ab, welche sich unter N aus Ä. umkrystallisieren, nach Schütteln mit PAc. filtrieren u. zur Analyse bringen lassen. Sie besitzen die Zus.  $(C_6H_5)_2SO$ ,  $NaC(C_6H_5)_3$ . Die Zers. mit HCl-Gas ergab NaCl,  $(C_6H_5)_2SO$  u.  $CH(C_6H_5)_3$ in fast stöchiometr. Mengen, daneben wenig einer Molekülverb. von je I Mol. Diphenylsulfoxyd u. Triphenylcarbinol, C<sub>31</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>S, F. 102—103°, u. sehr wenig einer S-freien farblosen Verb., aus Chlf., F. 225—228°. Die erwähnte Molekülverb. konnte auch aus den Komponenten synthetisiert weiden. Sie ist in Aceton u. Bzl. völlig dissoziiert u. zerfällt auch unter der Wrkg. von konz. Säuren. Die Zers. des Rk.-Gemisches aus Sulfoxyd u. NaC(CeH5)3 mit CO2 ergab das Na-Salz der Triphenylessigsäure u. die oben angeführten Prodd. — Als leichter Na abgebende Verb. wurde sodann das Dihydroanthracendinatrium zur Anwendung gebracht. Eine filtrierte Lsg. desselben reagiert mit einer Lsg. von überschüssigem Diphenylsulfoxyd sofort unter Farbumschlag von Violett in Dunkelzinnoberrot ohne Nd., woraus folgt, daß die obigen wl. Prodd. hier nicht entstehen. Bei Verss. mit größeren Mengen wurde die auf —70° gekühlte äth. Suspension der Na-Verb. (= ca. 1 Mol. Anthracen) mit festem Sulfoxyd (ca. 2 Moll.) versetzt. Bei Raumtemp. entstanden eine tiefrote Lsg. u. ein braumroter Nd. Erstere lieferte mit CO2 bzw. HCl im wesentlichen Anthracen, Diphenylsulfid u. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> bzw. NaCl, daneben etwas Diphenyldisulfid. Eine Carbonsäure wurde nicht erhalten. Der Nd. lieferte mit CO<sub>2</sub> Na-Thiophenolat, Diphenyldisulfid, etwas Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. viel weniger Anthracen, als dem Thiophenolat entsprechen würde. Der Nd. dürfte daher keine Anthracenverb. sein. Verss., die in der Lsg. u. dem Nd. enthaltenen Prodd. in 1einer Form zu gewinnen, waren bisher erfolglos. Aus der großen Löslichkeit der in der roten Lsg. enthaltenen Substanz folgt, daß hier eine neue Na-organ. Verb. vorliegt, deren Na wegen Nichtbldg. einer Carbonsäure mit CO<sub>2</sub> nicht an C gebunden ist. Bei mehrtägigem Schütteln der Lsg. mit Hg trat Farbaufhellung u. Bldg. eines geringen braunen Nd. ein, u. im Hg war ¹/10—¹/5 des gel. Na enthalten, während Dihydroanthracendinatrium fast alles Na an Hg abgibt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 63. 1009—19. 7/5. 1930. Wien, Univ.)

Charles D. Hurd, Harry Greengard und Forrest D. Pilgrim, Das Verhalten von Allylderivaten des Brenzcatechins und Resorcins gegen Hitze. In Anlehnung an die Unterss. von Kawai (C. 1926. I. 3144) u. Perkin Jr. u. Trikojus (C. 1927. II. 1470) studierten Vff. die Hitzeumlagerung der Allyläther des Brenzcatechins u. Resorcins, die zu den entsprechend kernsubstituierten Allylverbb. führt. So wurde Triallylbrenzcatechin (I) erhalten durch Umlagerung des Monoallyläthers des Diallylbrenzcatechins (II) oder des Diallyläthers des Monoallylbrenzcatechins u. das Tetraallylbrenzcatechin aus dem Diallylbrenzcatechindiallyläther. Der Resorcinmonoallyläther ergibt hierbei von den 2 möglichen o-Derivv. nur das 1-Allyl-2,4-dioxybenzol (IV), was durch Überführung dieser Verb. nach Methylierung u. Umlagerung in die isomere Propenylverb. in die 2,4-Dimethoxybenzoesäure erwiesen wurde. Analog geht der Resorcindiallyläther in 1,5-Diallyl-2,4-dioxybenzol über. Im Diallyläther des 1,5-Diallyl-2,4-dioxybenzols hingegen wurde wegen Anwesenheit nur einer freien o-Stellung nur die eine Allyloxygruppe umgelagert, was durch Überführung des erhaltenen Prod. (Kp. 182 bis 184°) mit Phenylisocyanat in das Urethan, C<sub>25</sub>H<sub>27</sub>O<sub>3</sub>N (III), F. aus A. 160—161°, erwiesen wurde.

 $\begin{array}{c} \text{Allyl} \\ \hline \text{II} \quad \text{O·Allyl} \\ \text{OH} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{Allyl} \\ \text{Allyl} \\ \text{Allyl} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{Allyl} \\ \text{OH} \\ \text{Allyl} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{Allyl} \\ \text{OH} \\ \text{Allyl} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{Allyl} \\ \text{Allyl} \\ \text{Allyl} \end{array}$ 

Versuche. Allgemeine Methode der Darst. der Allyläther. 4—5-std. Erhitzen von Brenzeatechin oder Resorcin in wenig Aceton unter Rückfluß u. Rühren mit der berechneten Menge von Allylbromid u. einem geringen Überschuß von geschmolzenem K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Verd. mit der 3—4-fachen Gewichtsmenge W., Vereinigung des abgeschiedenen Öles mit dem Ä.-Extrakt der wss. Lsg. u. (bei Vorliegen von Diallyläthern) Waschen mit 5% koll. Extrakt der wss. Lsg. u. (bei Vorliegen von Diallyläthern) Waschen mit 5% koll. Kohl u. W., dann Trocknen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Entfernung des Ä. u. Dest. im Vakuum, sofern nicht früher Umlagerung eingetreten ist. Bei den Monoallyläthern (dargelegt an der Synthese des Resorcinmonoallyläthers, Kp.<sub>3</sub> 106—110) wird nach Beendigung der Rk. u. Kühlung das abgeschiedene feste Material mit etwas Aceton gewaschen, aus Mutterlauge u. Waschfl. das Aceton entfernt u. das rückbleibende Öl nach Prüfung auf vollkommene Löslichkeit in NaOH (Freiheit von Diallylderivv.) fraktioniert (Tabelle). — Die häufig exotherme Umlagerung der Allyläther erfolgt gewöhnlich in kurzer Zeit bei 175—210% (Bad-Temp.), Reinigung durch Vakuumdest. Die Umlagerungsprodd. der Brenzeatechinreihe geben die Farbrk. mit FeCl<sub>3</sub> (die auch bei den Resoreinderivv. auftritt), eine charakterist. graue Fällung mit ammoniakal. CaCl<sub>2</sub>-Lsg. u. eine Fällung mit Pb-Acetat in 33% ig.

Acetonlsg. Beschreibung der Analyse der Pb-Salzo (Tabellen). — Pyrolyse des Resorcinmonoallyläthers. Bei 20—25 g überschreitenden Mengen wird viel Harz (F. 95 bis 100°) erhalten. Ausbeute an 4-Allylresorcin (IV), Kp. 144—146°, 45°/0. — Strukturbeweis für IV: 1. Überführung in 4-Propenylresorcin durch Erhitzen mit KOH auf 180° u. Verwandlung des nach Lsg. in W. u. Ansäuern erhaltenen Rohprod. mit C(H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Alkali in 1-Propenyl-2,4-dimethoxybenzol, das durch Oxydation mit alkal. KMnO<sub>4</sub>-Lsg. 2,4-Dimethoxybenzosäure, F. aus W. (+ Tierkohle) 106—109°ergibt. 2. Überführung von IV in 1-Allyl-2,4-dimethoxybenzol, C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>, Kp. 482—85°, np<sup>15</sup> = 1,5318, Umlagerung desselben mit feuchtem KOH bei 160° in 1-Propenyl-2,4-dimethoxybenzol, das bei Oxydation wieder die Dimethoxybenzoesäure liefert. (Journ. Amer. chem. Soc. 52. 1700—06. April 1930. Evanston [III.].) Northwestern Univ.) HERZ.

Tibor Szeki, Chemische Konstitution und Pfefferwirkung. (Magyar Gyógyszerésztudományi Társaság Ertesítője 6. 19—29. 15/1. 1930. — C. 1930. I. 2742.) SAILER.

K. H. Slotta und H. Heller, Versuche zur Glucosidierung von Phenyläthanolaminen. Bei der Darst. von Tetracetyl-β-benzyl-d-glucosid aus Benzylalkohol u. Acetobromglucose mit Ag<sub>2</sub>O in absol. Ä. kommt man mit viel weniger Benzylalkohol aus als in der Literatur angegeben. Günstigstes Verhältnis 3 g Benzylalkohol pro g Acetobromglucose. — In gleicher Weise läßt sich das β-Dekahydro-β-naphthol-d-glucosid über sein Tetracetat, C<sub>21</sub>H<sub>36</sub>O<sub>10</sub>, darstellen. Aus CH<sub>3</sub>OH Krystalle vom F. 149—151°. Daraus durch Verseifung mit methylalkohol. NH<sub>3</sub> β-Dekahydro-β-naphthol-d-glucosid, C<sub>16</sub>H<sub>28</sub>O<sub>6</sub>, aus W. dünne Blättchen vom F. 196°. — Verss., Phenyläthanolamin, N-Carbäthoxy-β-phenyläthanolamin u. rac. Adrenalin mit Acetobromglucose zu kuppeln, mißlangen. Die Darst. des β-Phenyläthanolamins, des N-Carbäthoxy-β-phenyläthanolamins u. des ω-Chloracetobrenzcatechins wird verbessert. Bzgl. der Einzelheiten vgl. Original. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 63. 1024—28. 7/5. 1930. Breslau, Univ.) Ohle.

- B. B. Corson, N. E. Sanborn und P. R. van Ess, Einige Beobachtungen über die Benzoylameisensäure. Vff. bestimmen die Löslichkeit von durch wiederholte Krystallisation aus  $CCl_4$  gereinigter Benzoylameisensäure (I) in  $CCl_4$  bei verschiedenen Tempp. u. in W. (durch Titration mit  $^1/_{10}$ -n. NaOH u. Phenolrot) bei 0°, sowie auch die D. der letzteren Lsg. Der mit dem Beckmannschen App. ermittelte Gefrierpunkt der reinen I beträgt  $64,85 \pm 0,05^{\circ}$ . Eine  $^1/_{10}$ -n. Lsg. von I zers. sich langsam bei Sonnenlicht, vermutlich nach Gleichung:  $C_6H_5CO$ -COOH  $\longrightarrow$  CO  $+ C_6H_5CHO$  (Tabelle). Nachweis von Benzaldehyd durch Fällung als Hydrazon in Ggw. von etwas überschüssigem Alkali (Trennung von I). Da I als Hydrazon bei geringem Überschuß von HCl in einer Ausbeute von  $98,1+0,2^{\circ}/_{0}$  fällt, wurde darauf eine quantitative Best. von I ausgearbeitet: Fällung von 25 ccm ( $\sim 0,25$  g) der wss. Lsg. von I mit 25 ccm ( $\sim 0,48$  g) reiner Phenylhydrazinhydrochloridlsg. ( $100^{\circ}/_{0}$  Überschuß) u. 0,5-5,5 ccm  $^1/_{5}$ -n. HCl, Filtrieren nach 10 Min. durch einen Glasfiltertiegel u. Trocknen im Vakuumexsiccator über  $P_2O_5$  u. NaOH. Thiosemicarbazon der Benzoylameisensäure,  $C_9H_9O_2N_3$ S. Gelbe Krystalle aus Eg. oder W., F. (korr.)  $188-189^{\circ}$ . 2,4-Dinitrophenylhydrazon der Benzoylameisensäure,  $C_1H_10O_6N_4$ . F. (korr.) aus Eg.  $196-197^{\circ}$  (Zers.). (Journ. Amer. chem. Soc. 52. 1623-26. April 1930. Middleburg, Coll.) Herz.
- G. Chavanne und E. Bode, Die Einwirkung von Sauerstoff auf 1,4-Dimethylcyclohexan. In Fortführung früherer Unterss. (vgl. C. 1927. I. 2982) studieren Vff. nunmehr die Einw. von O<sub>2</sub> auf I,4-Dimethylcyclohexan (I), das als Gemisch von 2 Stereoisomeren durch Hydrierung von p-Xylol (F. 13,1°) gewonnen wurde. Bei Verwendung eines Ni-Kontaktes wurde bei 160—180° ein Prod., Kp.<sub>750.6</sub> 121—121,5°, d°, = 0,7872, d¹¹₅ = 0,7746, krit. Lsg.-Temp. in Anilin 50°, bei Verwendung von Pt-Mohr bei gewöhnlicher Temp. in Eg. ein Prod., Kp.<sub>738.8</sub> 121,75—122,25°, d°, = 0,7930, d¹¹ҕ = 0,7804, krit. Lsg.-Temp. in Anilin 48,5°, crhalten. Es ergab sich nun, daß I O₂ bei Zimmertemp. in zerstreutem Licht absorbiert (Verminderung des O₂-Druckes) u. zwar langsamer als das früher untersuchte (l. c.) I,3-Dimethylcyclohexan. Nachweis gebildeter Peroxyde mit KJ u. Indigocarmin. Diese Oxydation wird durch direktes Sonnenlicht (3 Monate) beschleunigt. Die gebildeten Peroxyde können im Dest.-Rückstand (20 mm u. 40°) angereichert werden. Die Oxydation erfolgt bei 100° sehr rasch. Bei Ve wendung von reinem I ist die O₂-Absorption während einer Anfangsperiode langsam. Diese Zeitspanne wird wesentlich abgekürzt bei Ggw. von bereits oxydiertem I. Bei Analyse der Gasphase zrwies sich der gesätt. cycl. KW-stoff I bei 100° im zerstreuten Licht als ein vorzügliches Absorptionsmittel für O₂, von dem bis auf ca. 0,5°/₀ des eingeführten Vol. alles absorbiert wurde. Das Gas enthält CO₂, CO,

H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> u. C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>. Bei Unters. der fl. u. festen Anteile des klaren, gelben Oxydationsprod. wurden zunächst weiße Krystalle, F. 193 ± 1°, mittels k. A., in dem sie nur wl. waren, isoliert. Die saure Ä.-Lsg. des fl. Anteiles wurde mit etwas überschüssiger K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. ausgeschüttelt u. dieser Extrakt zur Entfernung neutraler Prodd. mit  $\ddot{\rm A}$ . ausgezogen (vereinigte  $\ddot{\rm A}$ .-Lsgg.  $L_N$ ). Die aus der vorsichtig mit 1-n.  ${\rm H_2SO_4}$  u. Methylorange neutralisierten, alkal. Lsg. erhaltene Abscheidung wurde mit A. extrahiert  $(L_A)$ . Die zurückbleibende wss. Lsg. ergibt bei der Dest. Essigsäure, nachgewiesen als Ag-Salz; im Dest.-Rückstand hinterbleibt ein stark riechendes Öl, dessen A.-Extrakt bei 3 mm zwischen 130-150° eine viscose saure Fl. (H1) neben neutralen Krystallen, F.  $145-155^{\circ}$  (H<sub>2</sub>) ergab. In der Lsg.  $L_{\cdot 1}$  wurden durch fraktionierte Dest. bei gewöhnlichem u. vermindertem Druck nachgewiesen: Spuren von HCO, Eg. u. eine Säure  $C_6H_{12}O_2$  (isoliert als Ag-Salz), deren Anilid, F. 84,5°, ident. war mit dem Anilid der β-Methylvaleriansäure. In den beiden nächsten Fraktionen wurde eine in W. l. Ketonsäure isoliert, die als eine β-Methyl-δ-acetylvaleriansäure (II) durch den F. 1530 des Semicarbazons, die CHJ<sub>3</sub>-Bldg. mit J u. Alkali u. die Synthese aus 1,4-Dimethylcyclo-hexen-1 identifiziert wurde. Langsame Oxydation letzterer Verb. (aus 1,4-Dimethylcyclohexanol-1 u. p-Toluolsulfonsäure) mit der theoret. Menge 20/0ig. KMnO4-Lsg. zuerst bei 0°, später bei Zimmertemp., Konz. der alkal., von MnO, befreiten Fl. am W.-Bad im CO.-Strom, Entfernung neutraler Prodd. mit A., Ansäuern mit H2SO4, Sättigen mit  $(NH_4)_2SO_4$ , wiederholte Extraktion mit Ä. u. Dest. im Vakuum. Die bei 5 mm bis 175° übergehende, von Krystallen durchsetzte Fraktion wird von festen Anteilen durch PAe. befreit u. daraus in wss.-alkoh. Lsg. das Senicarbazon, F. aus CH<sub>3</sub>OH 152,5°, gefällt. Durch Hydrolyse mit HCl wurde II, Kp.<sub>2.5</sub> 141,2°, isoliert. Auch die Fraktion H<sub>1</sub> besteht hauptsächlich aus II. Die äther. Lsg. L<sub>N</sub> der neutralen Prodd. wird am W.-Bad von Ä. befreit, mit dem noch unoxydiertes I weggeht u. dann im Paraffinbad erhitzt, wobei sich zunächst zwischen 94-123° eine aus einer wss. u. einer leichteren Fl. bestehende Fraktion ergab. In der wss. Schicht wurde HCOOH nachgewiesen, die obere Schicht besteht hauptsächlich aus regenerierten KW-stoffen, neben einem auch in der wss. Schicht anwesenden Aldehyd ungeklärter Konstitution. Bei der nun folgenden Dest. im Vakuum wurde in allen Fraktionen ein über die Bisulfitverb. u. das Semicarbazon, Zers.-Punkt 243°, gereinigtes Keton isoliert, dessen Eigg. auf das Acetonylaceton stimmten; der in der Literatur angeführte F. 223° für das Semicarbazon ist unrichtig. Neben diesem Keton wurde etwas unangegriffener KW-stoff u. vorwiegend 1,4-Dimethylcyclohexanol-1, C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O, erhalten, Kp.<sub>760</sub> 170 bis 1720, lange Nadeln durch Sublimation, F. 51,7-530, welche Daten mit jenen der synthet, aus CH3MgJ u. p-Methylcyclohexanon gewonnenen Verb. (vgl. SABATIER u. MAILHE, Compt. rend. Acad. Sciences 141 [1905]. 21) übereinstimmten. — Allophanat, F. aus  $\mathrm{CH_3OH}$  163°. — In den höheren Fraktionen von  $L_{\mathrm{N}}$  konnten außer durch Fallung mit Å.-PAe. bei 0° crhaltenen, in W. l. Krystallen, F. 143—156°, keine streng definierten Prodd. isoliert werden. — Von den neutralen, krystallinen Oxydationsprodd. wurde die gleich anfangs erhaltene Verb., F. 193  $\pm$  1° durch Krystallisation aus sd. Aceton gereinigt. Die aus Lsg.  $L_{\rm N}$  gewonnene Verb., F. 143—156°, kann durch vorsichtiges Eindunsten der k., verd. Acetonlsg. in 2 isomere Verbb. derselben Zus.  $C_8H_{18}O_2$ , wl. in Ä., ll. in W., unter vermindertem Druck sublimierend, zerlegt werden. Die eine bildet monokline Krystalle, F. 193  $\pm$  1°, u. ist ident. mit der vorhin beschriebenen Verb., die andere tritt in tetragonalen Krystallen, F. 165,5-166°, auf. Die die Hydroxylgruppenbest. der Verb., F. 165,5—166° nach Zerewitinoff u. Überführung der Verb., F. 193  $\pm$  1 bzw. F. 165,5—166° mit konz. HCl in die Dichlorester,  $C_8H_14Cl_2$ , F. 46—49° bzw. F. 38,6—39,3°, wurden die fraglichen Verbb. als die beiden isomeren 1,4-Dimethylcyclohexandiole-1,4 erkannt. Diese Auffassung als bitertiäre Glykole wird gestützt durch die bevorzugte Bldg. von tertiären Alkoholen bei Oxydation von KW-stoffen, durch die Bldg. von Acetonylaceton (Angriff des O<sub>2</sub> an 2 p-ständigen -CH-Gruppen) u. die fast momentane Umwandlung der beiden isomeren Diole in ihre Cl-Derivate., was mit den Eigg. von primären u. sekundären Alkoholen unvereinbar

ware. — Der Mechanismus dieser Oxydation wird so gedeutet, daß das vorerst durch

Anlagerung von 1 Mol. O2 an die Gruppe —CH gebildete Peroxyd auf eine der folgenden

Arten zerfällt: 1. Es wirkt als Oxydans u. verwandelt sich unter Verlust von 1 Atom O in einen tertiären Alkohol, der eventuell selbst unter Einw. dieses O-Atoms in das 1,4-Diol überzugehen vermag. 2. Durch Verb. dieses O-Atoms mit dem benachbarten C-Atom wird die Möglichkeit der Ringsprengung zwischen diesen beiden C-Atomen u. der Bldg. von Ketonsäuren geschaffen. 3. Um der Bldg. der β-Methylvaleriansäure Rechnung zu tragen, muß auch die Möglichkeit einer Ringsprengung durch Ketonspaltung des tertiären Alkohols bestehen. Bei Annahme derselben Empfindlichkeit der tertiären Gruppe im Gefüge eines Spaltprod. gegenüber O<sub>2</sub> kann bei Wiederholung dieser Rkk. die Bldg. von Acetonylaceton, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, CH<sub>4</sub> u. Eg. erklärt werden. Bezüglich des unerwarteten Auftretens von H<sub>2</sub> bei dieser Oxydation wird auf eine Arbeit von BRINER u. SCHNORF (C. 1929. II. 1644) verwiesen, die bei Ozonisierung von C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> in Ggw. von Spuren von W. gleichfalls H<sub>2</sub> erhielten, entstanden durch Zerfall des intermediär gebildeten Peroxyds (Tabellen). (Journ. Amer. Chem. Soc. 52. 1609—22. April 1930. Brüssel, Univ.)

Harry Schmidt, Zur Kenntnis des optisch-aktiven Pinocarveols. II. Autoxydation des β-Pinens. (I. vgl. C. 1930. I. 519.) Nach Wienhaus u. Faber (Disseit. des letzteren, Göttingen [1927]) soll β-Pinen mit O in Ggw. von Os Pinocarveol u. Pinocarvon liefern. Vf. hat als Katalysator Co-Resinat benutzt (vgl. Blumann u. Mitarbeiter, C. 1929. II. 989) u. an Oxydationsprodd. außer reichlich Harz vorwiegend opt.-akt. Pinocarveol u. opt.-akt. Pinocarvon erhalten, womit die Angaben obiger Autoren bestätigt sind. Dieses Pinocarveol ist der opt. Antipode des Pinocarveols aus Eucalyptus globulus-Öl (I. Mitt.), liefert die entsprechenden Derivv. u. läßt sich auch glatt in Pinocamphon umlagern (vgl. C. 1929. I. 1817). Aus den Antipoden wurde der inakt. Alkohol dargestellt. — Außer dem d-Pinocarveol enthalten die alkoh. Oxydationsprodd. einen höhersd. linksdrehenden Alkohol von verbenolartigem Geruch, welcher ein mit d-Pinocarveol stereoisomerer Alkohol zu sein scheint, da er bei der Oxydation Pinocarvon liefert. — Das bei der Autoxydation des β-Pinens gebildete 1-Pinocarvon entsteht auch durch milde CrO<sub>3</sub>-Oxydation der gesamten alkoh. Oxydationsprodd. Durch Anwendung dieses Oxydationsvert, auf 1-Pinocarveol aus Eucaluptus globulus-Öl gelangt man zum opt. Antipoden, dem d-Pinocarvon, u. aus beiden

zu dem von WALLACH beschriebenen inakt. Keton.

Versuche. Durch Lag. von 150 g Co-Siccativ in 1500 g β-Pinen 88 Stdn. feuchten O geleitet (Selbsterwärmung auf ca. 30°), mit Dampf dest., Destillat mit neutraler Sulfitlsg. 24 Stdn. geschüttelt, Sulfitlsg. ausgeäthert u. sodaalkal. mit Dampf dest. Erhalten 20 g Öl. Nicht mit Sulfit in Rk. getretenes Öl mit 20 g B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> unter 100 mm langsam auf ca. 120° erhitzt, bis W. u. indifferentes Öl überdest. waren, unter 3—4 mm weiter dest., zähfl. Borsäureester in sodaalkal. Lsg. mit Dampf dest. Erhalten 120 g Öl. — l-Pinocarvon. Aus obigen 20 g Öl durch Reinigung über das Semicarbazon, Zerlegung durch Dampfdest. mit Phthalsäureanhydrid. Kp.<sub>700</sub> 222—223°, D.2° 0,9881, np.2° = 1,503 73, Mp. = 44,95 (ber. 44,75), [α]p. = —15°, in Ä.-CO<sub>2</sub> krystallin. erstarrend, F. ca. —5°. Semicarbazon, Nadeln aus verd. CH<sub>3</sub>OH, F. 68—69°, [α]p. = —2,60° in CH<sub>2</sub>OH. — d-Pinocarvolphenylurethan. Obige 120 g Öl licferten folgende Fraktionen: Kp. 205—210, 210—212, 212—215, 215—218°, D.1° 0,980, 0,982, 0,983, 0,985, [α]p. = +30, +28,5, +10,8, —24°. Fraktionen 1 u. 2 mit C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·NCO 2 Tage stehen gelassen. Prismen aus PAe., F. 88—90°, in A. schwach rechtsdrehend. —d,l-Verb. Aus vorigem u. der l-Verb. (I. Mitt.; F. jetzt ebenfalls 88—90°). Prismen aus PAe., F. 95—96°, während WALLACH (LIEBIGS Ann. 277 [1893]. 149) 82—84° angibt. Dessen Pinocarvol war wahrscheinlich ein Stereoisomerengemisch. — d-Pinocarvol. Aus vorvorigem wie früher (I. Mitt.). Kp. 250, 208—209°, D.2° 0,9815, np.2° = 1,499 31, [α]p. = +50°, in Kältegemisch erstarrend, F. 7°. — Hydrat. Durch 24-std. Schütteln mit 25°/<sub>0</sub>ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Prismen aus W., F. 190—191°, [α]p.2° = +31°. — d,l-Hydrat, aus W., dann sublimiert, F. 176—177°. — Pinocamphon. Durch 24-std. Schütteln mit 25°/<sub>0</sub>ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Prismen aus W., F. 190—191°, [α]p. = +51°. — d,l-Hydrat, aus W., dann sublimiert, F. 176—177°. — Pinocamphon. Durch 24-std. Schütteln mit 25°/<sub>0</sub>ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Prismen aus W., F. 190—191°, [α]p. = +51°. — d,l-Hydrat, aus W., dann sublimiert, F. 176—177°. — Pinocamphon. Durch 25-std. Ko

A. Hantzsch und A. Burawoy, Über die angebliche Existenz farbloser Triphenylmethylsalze. Nach Lifschitz u. Girbes (C. 1928. I. 881) sind farblose u. farbige Triphenylmethylsalze heteropolar gebaut u. ihre Farbverschiedenheit durch Assoziation oder Komplexbldg. bedingt. Nach Vff. existieren farblose Carboniumsalze nicht; die Farbe entsteht durch Übergang der farblosen homöopolaren Verb. I in das echte Salz II. Die von Lifschitz u. Girbes (l. c.) in alkoh. Lsg. gefundene elektr. Leitfähigkeit der farblosen, nach ihnen ionogenen Salze beruht auf — meist vollständiger — Alkoholyse derselben in die Triphenylmethylcarbinoläther u. Säuren. Dementsprechend sind die Ultraviolettabsorptionsspektren von III in Methanol ident. mit dem des Carbinolathers u. verschieden von der frisch dargestellten u. sofort gemessenen Lsg. von III. Die vollständige Alkoholyse wird ferner nachgewiesen durch die Best. der Säurekonz., durch die Zers. des Diazoessigesters in Methanol, wobei die Konstanten der Triphenylmethylhaloide gleich denen der entsprechenden Halogenwasserstoffsauren sind. Die Alkoholyse ist hiernach vollständig bei dem Triphenylmethylperchlorat, -bromid u. -chlorid, weitgehend bei dem Rhodanid, wie auch durch Titration der freien Säure nachgewiesen wurde. Die von LIFSCHITZ u. GIRBES (l. c.) bei den farblosen alkoh. Triarylmethylhaloidlsgg. gefundene Leitfähigkeit u. deren geringes Mol.-Gew. beruht also, trotzdem das Rhodanid aus A. umkrystallisierbar ist, auf weitgehender, bis vollständiger Alkoholyse derselben. Damit ist der Vorschlag DILTHEYS (C. 1929. II. 1291), die farbigen Salze als Carbeniumsalze zu bezeichnen, überflüssig. Eingehende

Diskussion der Resultate von Lifschitz u. Girbes (l. c.).

I (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>: C·X II [C<sub>0</sub>H<sub>8</sub>: C] X' III (C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>)<sub>3</sub>: C·S·CN

Versuche. Triphenylmethylrhodanid, C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>NS. Aus Triphenylcarbinol u. äth. Rhodanwasserstoff. F. 137°. — Trianisylmethylrhodanid, C<sub>23</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>NS. Aus äth. Trianisylcarbinol u. äth. Rhodanwasserstoff. F. 135—136° (Zers.). — Triphenylmethylpyridiniumperchlorat, C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>NCl. Aus Triphenylmethylpperchlorat u. Pyridin. F. 216—217°. — Triphénylmethylammoniumperchlorat. Aus Triphenylmethylperchlorat u. NH<sub>3</sub>, sowie aus Triphenylamin u. Perchlorsäure. Farblose Blättehen. F. 217°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 63. 1181-91. 7/5. 1930. Leipzig, Univ.) STRASSER.

Remo de Fazi und F. Monforte, Über eine neue Reaktion der Aldehyde. IV. Mitt. (III. vgl. C. 1924. II. 2548.) Der theoret. Teil der Arbeit ist bereits referiert nach Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [6] 10. 653—55 (C. 1930. I. 2735). Die in diesem Ref. zu GUGLIALMELLI u. DELMON gehörige Literaturstelle ist irrtümlich falsch angeführt; sie muß heißen: Anales Asoc. quim. Argentina 5 [1917]. 124. 169. — Nachzutragen ist folgendes: 2-Oxybenzylidenacenaphthenon, C<sub>19</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>, aus Acenaphthenon u. Salicylaldehyd in A. + 50°/cig. NaOH. Die erst leicht gelb gefärbte Lsg. wird orangefarbig u. schließlich rotbraun. Das Kondensationsprod. bildet kleine kastanienbraune Krystalle (aus A.). F. 168°. Gibt mit konz. Schwefelsäure in alkoh. Lsg. eine rotviolette Färbung. — 4-Nitrobenzylidenacenaphthenon, C<sub>19</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N, analog der vorigen Verb. aus Acenaphthenon u. p-Nitrobenzaldehyd; aus A. eigelbe, seidenglanzende Nadeln, F. 202-2030. Gibt mit konz. Schwefelsaure in alkoh. Lsg. u. mit konz. Schwefelsäure allein eine rotviolette Färbung. — 2-Nitrobenzylidenacenaphthenon, C<sub>19</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N, analog den vorigen Verbb. aus Acenaphthenon u. o-Nitrobenz-aldehyd. Aus A. gelbbraune Krystalle, F. 241—243°, Zers. unter Bldg. eines nadelförmigen Sublimats. Gibt ebenfalls mit konz. Schwefelsäure rotviolette Färbung.  $[\beta$ -Phenyläthyliden]-acenaphthenon,  $C_{20}H_{14}O$ , aus Acenaphthenon u. Phenylacetaldehyd. Aus A. durch dest W. orangegelbe Krystalle, F. 95—97°. Bei 85—90° wird die Farbe kräftiger. — [2,4-Dioxybenzyliden]-acenaphthenon, C<sub>19</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>, aus Acenaphthenon u. 2,4-Dioxybenzyliden]-acenaphthenon, C<sub>19</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>, aus Acenaphthenon u. 2,4-Dioxybenzaldehyd. Das Prod. ist sll. in A. Beim spontanen Verdunsten des Lösungsm. hinterbleibt ein fast schwarzer Rückstand, der durch Lösen in NaOH u. Wiederausfällen mit HCl gereinigt wird. Rotbraun, F. 167—169°, Zers. — Die im theoret. Teil erwähnten Kondensationsprodd. aus Fluoren mit den genannten Aldehyden sollen an anderer Stelle beschrieben werden. (Gazz. chim. Ital. 60. 271 bis 277. Messina, Univ.)

E. Ghigi, Über Ringhomologe des hydrierten Carbazols und Pyrazolonderivate des α-Tetralons. 1,2-Benzo-3,4-dihydrocarbazol, C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>N (I), aus dem Phenylhydrazon des α-Tetralons durch Kenzo-3,4-dihydrocarbazol, C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>N (I), aus dem Phenylhydrazon des α-Tetralons durch Kenzo-3,4-dihydrocarbazol, C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>N (I), aus dem Phenylhydrazon des α-Tetralons durch Kenzo-3,4-dihydrocarbazol, C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>N (I), aus dem Phenylhydrazon des α-Tetralons durch Kenzo-3,4-dihydrocarbazol, C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>N (I), aus dem Phenylhydrazon des α-Tetralons durch Kenzo-3,4-dihydrocarbazol, C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>N (I), aus dem Phenylhydrazon des α-Tetralons durch Kenzo-3,4-dihydrocarbazol, C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>N (I), aus dem Phenylhydrazon des α-Tetralons durch Kenzo-3,4-dihydrocarbazol, C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>N (I), aus dem Phenylhydrazon des α-Tetralons durch Kenzo-3,4-dihydrocarbazol, C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>N (I), aus dem Phenylhydrazon des α-Tetralons durch Kenzo-3,4-dihydrocarbazol, C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>N (I), aus dem Phenylhydrazon des α-Tetralons durch Kenzo-3,4-dihydrocarbazol, C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>N (I), aus dem Phenylhydrazon des α-Tetralons durch Kenzo-3,4-dihydrocarbazol, C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>N (I), aus dem Phenylhydrazon des α-Tetralons durch Kenzo-3,4-dihydrocarbazol, C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>N (I), aus dem Phenylhydrazon des α-Tetralons durch Kenzo-3,4-dihydrocarbazol, C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>N (I), aus dem Phenylhydrazon des α-Tetralons durch Kenzo-3,4-dihydrocarbazol, C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>N (I), aus dem Phenylhydrazon des α-Tetralons durch Kenzo-3,4-dihydrocarbazol, C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>N (I), aus dem Phenylhydrazon des α-Tetralons durch Kenzo-3,4-dihydrocarbazol, C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>N (I), aus dem Phenylhydrazon des α-Tetralons durch Kenzo-3,4-dihydrocarbazol, C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>N (I), aus dem Phenylhydrazon des α-Tetralons durch Kenzo-3,4-dihydrocarbazol, C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>N (I), aus dem Phenylhydrazon des α-Tetralons durch Kenzo-3,4-dihydrocarbazol, C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>N (I), aus dem Phenylhydrazon des α-Tetralons durch Kenzo-3,4-dihydrocarbazol, C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>N (I), aus dem Phenylhydrazon durch Kenzo-3,4-dihydrocarbazol, C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>N (I), aus dem Phenylhydrazon durch Kenzo-3,4-dihydrocarbazol, C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>N (I), aus dem Phenylhydrazon durch Kenzo-3,4-dihydrocarbazol, C<sub></sub> u. aus Lg. Krystalle, F. 160° (vgl. Titley, C. 1929. I. 66). Besser verläuft die Kondensation durch Erhitzen mit einer alkoh. Lsg. von wasserfreiem ZnCl<sub>2</sub>. — N-Methyl-1,2-benzo-3,4-dihydrocarbazol, C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>N, durch Kondensation des Methylphenylhydrazons

des  $\alpha$ -Tetralons durch Destillieren bei 10 mm Druck. Das bei 256° übergehende Prod. wurde sofort fest u. krystallisierte aus Lg. in Blättern, F. 130°. — 1-Phenyl-3,4-tetralin-pyrazolon-(5),  $C_{17}H_{14}ON_2$  (II), aus  $\alpha$ -Tetralon- $\beta$ -carbonsāurcāthylester u. Phenylhydrazin bei 1-std. Erhitzen unter Rückfluß. Aus Bzl. Nadeln, die bei 135° erweichen, um dann wieder fest zu werden u. bei 150° völlig zu schmelzen. — 1-Phenyl-2-methyl-3,4-tetralin-pyrazolon-(5),  $C_{18}H_{16}ON_2$ , durch 1-std. Erhitzen der vorigen Verb. mit Methyljodid u. Methanol im Einschlußrohr auf 100°. Aus PAe. u. wenig Bzl. Nadeln, F. 97°. — Pikrat,  $C_{24}H_{19}O_8N_5$ , aus absol. A. gelbe Nadeln, F. 119°. — Aus dem Phenylhydrazon des  $\beta$ -Tetralons entsteht durch Kondensation mit 10°/oig. Schwefelsäure bei 4—5-std. Erhitzen auf dem Wasserbade eine Verb.  $C_{16}H_{13}N$ , für die 2 Formeln (III u. IV) als möglich angegeben sind. Kp.<sub>15</sub> 278—280°; aus einem Gemisch von Lg. u. PAe. Nadeln, F. 97—98°. — Pikrat,  $C_{16}H_{13}N \cdot C_{6}H_{2}(NO_2)_3 \cdot OH^{-1}/2C_8H_6$ , schwarze Nadeln (aus Bzl.). F. 128°. (Gazz. chim. Ital. 60. 194—99. März 1930. Bologna, Univ.)

B. Cecchetti und E. Ghigi, Untersuchungen und Synthesen in der Reihe der hydrierten Carbazole. Vff. untersuchen die Einw. von α- u. β-Naphthylhydrazin auf o-Methylcyclohexanon u. von β-Naphthylhydrazin auf m-Methylcyclohexanon. — 11-Methyl-Λ<sup>N</sup>-7,8-benzo-1,2,3,4-tetrahydrocarbazolenin, C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>N (I) u. 1-Methyl-7,8-benzo-1,2,3,4-tetrahydrocarbazol, C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>N (II); α-Naphthylhydrazin (F. 117°) wird mit o-Methylcyclohexanon ca. 3 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Das Naphthylhydrazon, eine rotbraune, sirupöse M., wird mit verd. Schwefelsäure kondensiert u. 6—7 Stdn. sich selbst überlassen, dann im Scheidetrichter mit Ä. ausgeschüttelt. In der äther. Schicht

befindet sich das Carbazol, in der sauren wss. Schicht das Carbazolenin. Der Rückstand aus der äther. Schicht geht unter vermindertem Druck als hellgelbe ölige Fl. über, die fest wird. Aus PAe. krystallin. Pulver, F. 135°. Die Mutterlaugen, aus denen das Carbazol abdest. worden ist, geben ein Pikrat, schwarze, glänzende Krystalle, F. 175°, pulverisiert erscheinen sie rotbraun. — Die saure wss. Lsg. wird mit konz. NaOH versetzt u. scheidet dabei eine rötliche Substanz ab, das Carbazolenin; aus PAe. rötliche Krystalle, F. 126°. Pikrat, gelb. — 11-Methyl-ΔN-6,7-benzo-1,2,3,4-tetrahydrocarbazolenin u. 1-Methyle-6,7-benzo-1,2,3,4-tetrahydrocarbazolenin u. o-Methyleyclohexanon. Aus der äther. Schicht wird das Carbazol durch Dest. unter vermindertem Druck bei 250° als Öl gewonnen, aus dem durch eine gesätt. alkoh. Pikrinsäurelsg. ein Pikrat, C<sub>23</sub>H<sub>20</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub>, erhalten wird; aus Bzl. braune Nadeln, F. 190°. — Aus der sauren wss. Schicht, die das Carbazolenin enthält, entsteht mit einer gesätt. alkoh. Pikrinsäurelsg. ein Pikrat, C<sub>23</sub>H<sub>20</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub>, aus absol. A. kanariengelbe Krystalle, F. 162—163°. — Bei der Kondensation des m-Methylcyclohexanon-

β-naphthylhydrazons mit verd. Schwefelsäure wird aus der äther. Schicht beim Destillieren unter 20 mm Druck u. 273—274° ein hellgelbes Öl erhalten, das schnell fest wird. Die Verb. C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>N wird aus PAe. umkrystallisiert u. schmilzt bei 148°. Die Konst. der Verb. wurde noch nicht sichergestellt. (Gazz. chim. Ital. 60. 185-89. März 1930. Bologna, Univ.) FIEDLER.

B. Cecchetti und U. Sarti, Über organische Quecksilberverbindungen des Carbazols und Tetrahydrocarbazols. I. Mitt. Bei Einw. einer noch w. alkoh. Lsg. von 2 Moll. Carbazol auf eine leicht essigsaure alkoh. Lsg. von 1 Mol. Mercuriacetat entsteht Dicarbazolylquecksilber, C<sub>24</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>Hg (sehr wahrscheinlich I), schwach gelbes mkr. Pulver,

unl. in den üblichen Lösungsmm. Schwärzt sich schnell am Licht. Zers.-Punkt über  $200^{\circ}$ . — Aus 3 Moll. Mercuriacetat u. 2 Moll. Carbazol in alkoh. Lsg. entsteht eine Verb.  $C_{28}H_{20}O_4N_2Hq_3$ , ähnlich der vorigen, nur etwas dunkelgelber. Aus dem Verh. der Verb. gegen Brom geht hervor, daß ihr vielleicht Formel II zukommen könnte. — Bei der Einw. von 2 Moll. Tetrahydrocarbazol in alkoh. Lsg. auf 1 Mol. Mercuriacetat in schwach essignaurer alkoh. Lsg. entsteht eine Verb.  $C_{24}H_{24}N_2Hg\cdot H_2O$ , schwach gelbes mkr. Pulver, unl. in den üblichen Lösungsmm. Schwärzt sich schnell am Licht. Zers. sich ohne zu schmelzen. Das Verh. der Verb. gegen Ätzkali u. gegen Brom in KBr zeigt, daß Quecksilber an 2 Kohlenstoffatome gebunden ist. — Aus 2 Moll. Tetrahydrocarbazol u. 3 Moll. Mercuriacetat entsteht eine der vorigen ähnliche Verb.  $C_{28}H_{28}O_4N_2Hg_3\cdot H_2O$ , von schwach grünlichgelber Farbe. Zers. sich, ohne zu schmelzen. Die Verb. ist wohl analog der nicht hydrierten Carbazolverb. (vgl. II) gebaut. (Gazz. chim. Ital. 60. 189—94. März 1930. Bologna, Univ.)

R. Stolle, Über einige neue Pyrazolinabkömmlinge. SCHMIDT u. SCHATTNER (Dissert. des letzteren, Heidelberg [1929]) haben aus 2-Äthoxy-⊿¹-homopiperidein (I) u. N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Hydrat die Hydrazoverb. II bzw. das Azin III erhalten. Vf. gelang auch die Darst. des Hydrazins IV bzw. Hydrazons V, welches mit HNO<sub>2</sub> das Tetrazol VI liefert. IV (V) u. ebenso II (III), ersteres unter Abspaltung von N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, gehen bei der Hochvakuumdest. oder beim Erhitzen auf höhere Temp. in eine Verb. über, welche Vf. als das Pyrazolinderiv. VII anspricht. In diesem reagiert nur die NH-Gruppe des Fünfringes mit C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·SO<sub>2</sub>Cl, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·NCO u. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·NCS. Die Additionsprodd. mit den beiden letzteren Agenzien können auch direkt aus II (III) erhalten werden. Verss.,

VII zu methylieren oder mit BrCN in Rk. zu bringen, waren erfolglos.

The methylieren oder mit BrCN in I CH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·N CH<sub>2</sub>·COC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>

III CH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·C·N

CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·NH

CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·NH

V CH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·NH

CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·N·N

VI CH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·C·N·N

Versuch e. 2-Hudgazino Al-box IV CH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·C·NH·NH<sub>2</sub>

CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·C·NH·NH<sub>2</sub> VII

CH<sub>2</sub>

CH<sub>2</sub>

CH<sub>2</sub>

CH<sub>2</sub>

CH<sub>2</sub>

CH<sub>3</sub>

Versuche. CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·C:N

Versuche. 2-Hydrazino-Δ¹-homopiperidein, C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub> (IV oder V). Durch
Verrühren von I mit 1¹/<sub>3</sub> Mol. N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Hydrat. Rk. bei 40—50°, wenig Ä. zugeben,
unter Ausschluß von Feuchtigkeit absaugen. Aus viel trockenem Ä., F. 112°, sll.
in W. (stark alkal.), A. Reduziert ammoniakal. AgNO<sub>3</sub>·Lsg. Geht unter der Wrkg.
von Säuren sehr leicht in II (III) über. Pikrat, C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>7</sub>N<sub>6</sub>, aus äth. Lsg., F. 136°. —
Pentamethylentetrazol (VI). In wss. Lsg. von IV (V) u. NaNO<sub>2</sub> unter Kühlung 50°/₀ig.
Essigsäure tropfen, mit Chlf. u. starkem Alkali isolieren. F. 58°. Oder mit alkoh.
HgCla-Lsg. die HaCla-Verh. F. 175° absoleiden. — Anhydra. 3-12′. hydrazinchomo. Essignature tropfen, mit Chlf. u. starkem Alkali isolieren. F. 50°. Oder mit alkoh. HgCl<sub>2</sub>-Lsg. die  $HgCl_2$ -Verb., F. 175°, abscheiden. — Anhydro-3-[2'-hydrazinohomo-piperidyl-(2')]-homopiperidon-(2),  $C_{12}H_{22}N_4$  (VII), dickes Öl,  $Kp._{0,2}$  245—250°, hygroskop., sll. in W. (stark alkal.), ll. in A., Bzl., Chlf., zwl. in Ä., mit W.-Dampf nicht flüchtig. Mit HgCl<sub>2</sub> Nd., F. ca. 180° (Zers.), im Überschuß der Base l. Hydrochlorid krystallin., sehr hygroskop. VII ist beständig gegen konz. HCl bei 250—300° u. gegen h. starkes Alkali. — Benzolsulfonylderiv.,  $C_{12}H_{21}N_4 \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$ . In W. mit  $C_6H_5 \cdot SO_2$ Cl u. KOH schütteln, harziges Prod. in Chlf. lösen. Krystallpulver aus Aceton oder CH<sub>3</sub>OH, F. 128°. Mit alkoh. HgCl<sub>2</sub> u. AgNO<sub>3</sub> Ndd. — Harnstoff  $C_{12}H_{21}N_4 \cdot CO$ 

 $NH \cdot C_6H_5$ . VII oder II (III) in Aceton mit äth.  $C_6H_5 \cdot NCO$ -Lsg. erwärmen. Krystalle aus Aceton, F. 160°, unl. in Alkalien, l. in Säuren. Mit alkoh. AgNO3 ölige Trübung, l. in HNO<sub>3</sub> u. NH<sub>4</sub>OH. Mit alkoh. HgCl<sub>2</sub> klebriger Nd. — Thioharnstoff C<sub>12</sub>H<sub>21</sub>N<sub>4</sub>· CS·NH·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. Mit C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·NCS (W.-Bad). Krystalle aus CH<sub>3</sub>OH, F. 183°, sonst dem vorigen ähnlich. Mit AgNO<sub>3</sub> flockiger Nd., auf Zusatz von NH<sub>4</sub>OH schwarz. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**. 1032—37. 7/5. 1930. Heidelberg, Univ.) LINDENBAUM.

A. E. Tschitschibabin und M. P. Gertschuk, Reduktionsprodukte von Aminodinderivaten. MARCKWALD (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27 [1894]. 1330) erhielt aus α-Aminopyridin mit Na u. A. nur Piperidin u. NH<sub>3</sub>, GRAVE (C. 1924. II. 980) durch katalyt. Hydrierung ein Tetrahydroaminopyridin. Vff. haben zuerst  $\alpha, \beta'$ -Diaminopyridin (Darst. vgl. C. **1927**. I. 2318) mit Na u. A. reduziert u. 30%  $\beta$ -Aminopiperidin erhalten. Als sie dann α-Aminopyridin derselben Red. unterwarfen, konnten sie aus den hochsd. Anteilen etwas α-Aminopiperidin als Pikrat abscheiden. Diese Base ist, wie ihre  $\beta$ - u.  $\gamma$ -Isomeren, zweisäurig, im Gegensatz zur einsäurigen Tetrahydroverb. Graves, u. ist auch alkalibeständig.

Versuche. β-Aminopiperidin, C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>. Alkoh. Lsg. von 20 g Diaminopyridin in Portionen mit 70 g Na u. 400 ccm A. versetzen, so daß das Gemisch gleichmäßig sd., Badtemp. allmählich erhöhen. Nach Zusatz von W. mit Dampf dest., Destillat mit HCl neutralisieren, im Vakuum verdampfen, Basen mit starker Lauge u. Å. isolieren, nach Trocknen mit Ba0 fraktionieren. Kp.<sub>10</sub> 70—71°, D.<sup>20</sup><sub>20</sub> 0,9608, np<sup>20</sup> = 1,4846, Mp = 29,83 (ber. 29,85), unangenehm riechend, sehr hygroskop., CO<sub>2</sub> anziehend. Hydrochlorid, sofort zerfließende Krystalle. Pikrat, C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>14</sub>N<sub>8</sub>, gelbe Nadeln aus W., F. 226—226,5°. Chloroplatinat, (C<sub>5</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>)PtCl<sub>6</sub>, orangefarbige Krystalle. — α-Aminopiperidin. Aus den Fraktionen 73—130° (15 mm) durch fraktionierte Fällung mit Filleineäure in A. den Pikrat, C. H. O. N. celbe Nadeln aus W. tionierte Fällung mit Pikrinsäure in A. das Pikrat, C1-H18O14N8, gelbe Nadeln aus W., F. 214°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 63. 1153-56. 7/5. 1930.) LINDENBAUM.

Kurt Lehmstedt und Heinrich Hundertmark, Zwei isomere ms-Tetrahydro-9,9'-diacridyle. V. Mitt. über Acridin. Zugleich Erwiderung auf die gleichnamige Arbeit von E. Bergmann und O. Blum-Bergmann. (IV. vgl. C. 1929. I. 2424; ferner vgl. C. 1929. II. 1302.) Genannte Autoren (C. 1930. I. 3054) geben für das SCHLENK-Bergmannsche ms-Tetrahydro-9,9'-diacridyl (F. 279°) jetzt einen F. 260—265° (schwankend) an. Vff. konnten aber mit einem zur Verfügung gestellten Präparat diesen F. nur erreichen, wenn sie die Badtemp. um 10-120 pro Min. steigerten u. das Röhrchen bei 256° eintauchten. Nach diesem Verf. sehm. auch das Tetrahydrodiacridyl der Vff. (F. 214°) ungefähr ebenso. Gut definierte FF. wurden erzielt durch Eintauchen des Röhrehens bei der niedrigschm. Verb. (I) in das 200° h. Bad, bei der hochschm. Verb. (II) in das 200° h. Bad, bei der hochschm. Verb. (II) in das 230° h. Bad u. Steigern der Temp. um 3° pro Min. So zeigte I F. 214°, II F. 249° u. das SCHLENK-BERGMANNsche Präparat F. 247°. — Vff. fanden, daß sich 9,9'-Diacridyl direkt aus Thioacridon u. Cu, also unter Umgehung des 9-Chloracridins, darstellen läßt:

C-SH  $2\,C_6H_4 \underset{N}{\diamondsuit} C_6H_4 + 4\,Cu = C_8H_4 \underset{N}{\diamondsuit} C_8H_4 \,\,C_6H_4 \underset{N}{\diamondsuit} C_0H_4 + 2\,Cu_2S + 2\,H\,.$ 

Als Nebenprod, entsteht Acridin. — Acridinhydrochlorid setzt sich mit KCN in wss. Lsg. um unter Bldg. von Acridin, KCl u. HCN. Dagegen entsteht in alkoh. Lsg. glatt 9-Cyanacridan (III). Anstatt den HCN durch doppelte Umsetzung entstehen zu lassen, kann man ihn auch als solchen verwenden. Arbeitet man in diesem Falle in Bzl., so wird die Rk. stark verzögert. Immer bildet sich nebenbei I, u. zwar am meisten bei Verwendung von Bzl. Für die Umsetzung wird eine elektronentheoret. Erklärung gegeben. Die Bldg. von III aus Acridan-9-sulfonat u. KCN (II. Mitt.) ist kein einfacher Austausch des SO<sub>3</sub>Na gegen CN, sondern es entstehen zweifellos zuerst neutrales Sulfit, Acridin u. HCN, u. letztere beiden reagieren dann miteinander wie oben. Daß obige Autoren nach der Vorschrift der Vff. kein I erhalten haben, ist unverständlich, weil es Vff. nicht gelungen ist, die Bldg. von I bei der Darst. von III zu unterdrücken. — Verss., das locker haftende CN aus III mittels Na herauszunehmen u. zwei Reste zu verketten (FITTIGsche Rk.), verliefen wenig befriedigend. Erfolgreich war dagegen die Einw. von Na-Amalgam in A. Es entstand jedoch nicht I, sondern ein Isomeres von F. 2490 (II), u. mit diesem erwies sich die SCHLENK-BERG-MANNsche Verb. (angeblich F. 279°, in Wirklichkeit F. 247°) als ident. Denn beide Verbb. liefern mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dieselbe Spaltbase (vgl. unten) u. schm. unter Zerfall in Acridin u. Acridan. Dieser wird bei beiden Verbb. durch Spuren Alkali verhindert,

nicht aber bei I. Ein Tetrahydrodiaeridyl von F. 279° existiert nicht. — Bei der Einw. von Na-Amalgam auf III entsteht als Nebenprod. infolge Verseifung die Acridan-9-carbonsäure, anscheinend isomer mit der von Schlenk u. Bergmann (C. 1928. II. 1210) beschriebenen Säure (F. 229°). — Daß I u. II strukturident. sind u. die bisher angenommene Konst. besitzen, ließ sich durch Ringspaltung mittels H2SO4 beweisen. Beide Verbb. liefern dieselbe zweisäurige Spaltbase IV, welche sich sehr leicht zu V anhydrisiert. IV u. V sehm. bei 165° u. lassen dabei ein aus I bestehendes Krystallskelett zurück. V verliert also beim Erhitzen ein weiteres Mol. W., indem sich die Ringe wieder zu I zusammenschließen. Dies läßt sich sehon durch längeres Erhitzen auf 105° oder duich Kochen in Eg. bewirken. Erhitzt man IV (V) mit S auf 190—200°,

uf 105° oder duten NH·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>

CH·OH

CH·OH

C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>

CH·OH

C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>

CH·OH

C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>

NH·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

NH·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

NH·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

NH·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

NH·C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>

NH·C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>

NH·C<sub>6</sub>

ein Teil schm. bei 214°, der Rest über 240°. F.-Depression tritt aber ein, wenn man Mischkrystalle durch Umlösen aus Benzonitril herstellt. I u. H sind krystallograph. ident. u. geben auch ident. Röntgendiagramme. D.-Best. nach BILTZ u. BIRK (C. 1924. II. 1150) ergab für I D. 1,41, für II D. 1,37. Über die Isomerieart läßt sich noch nichts Sicheres aussagen. — Schließlich wurde noch festgestellt, daß die in der III. Mitt. als "9,10,9′,10′-Tetrahydro-10,10′-diaeridyl" beschriebene Verb. diese Konst. nicht besitzt, sondern mit I ident. ist. Sie schm., in der oben beschriebenen Weise erhitzt, bei 214° u. liefert mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> chenfalls IV bzw. V.

Versuche. 9.9'-Diacridyl,  $C_{28}H_{16}N_2$ . Gemisch gleicher Teile Thioacridon u. Cu in  $CO_2$ -Atmosphäre 2 Stdn. auf 280° erhitzen, mit h. 2-n. HCl ausziehen, Filtrat der ausgefallenen Salze zu neuem Ausziehen benutzen, Salze im letzten Filtrat lösen, bei 70° mit NH<sub>4</sub>OH fällen, Acridin mit sd. NaHSO<sub>3</sub>-Lsg. entfernen. Ausbeute ca. 60°/<sub>0</sub>. Dihydrochlorid, C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, gelbe Blättchen. Dipikrat, C<sub>38</sub>H<sub>22</sub>O<sub>14</sub>N<sub>8</sub>, gelbe Krystalle aus Nitrobzl.-Lsgg. — 9-Cyanacridan (III). 1. Alkoh. Lsg. von Acridinhydrochlorid mit konz. wss. KCN-Lsg. cs. 30 Min. kochen, h. von NaCl + I filtrieren. 2. Alkoh. Acridinlsg. mit 40°/<sub>0</sub>ig. alkoh. HCN-Lsg. kochen, h. von I filtrieren. Nadeln, F. 144°. Ausbeute 86°/<sub>0</sub>. — ms-Tetrahydro-9,9'-diacridyl, C<sub>28</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub> (II). Vorst. h. alkoh. Filtrate mit Na-Amalgam behandeln, bis lebhatt H entweicht (Kühler u. U-Rohr mit twas W.) ned Erleiten Nd. Absence mit W. wegehen mit A. analgam behandeln. etwas W.), nach Erkalten Nd. absaugen, mit W. waschen, mit A. auskochen. Prismen, F. 249°, nur etwas I. in sd. Dekalin, Pyridin, Benzonitril. — Acridan-9-carbonsäure,  $C_{14}H_{11}O_2N$ . Alkoh. Mutterlauge liefert durch Einengen u. Verd. mit W. Acridan. Filtrat mit HCl fällen. Gelbliehe Nadeln aus  $35^{\circ}/_{0}$ ig. A., F. 208° (bei 170° eingetaucht) unter  $CO_2$ -Entw. Liefert bei 220° Acridan. Na-Salz, Nadeln, Il. in W. — Erwärmt man Acridin in Bzl. mit  $40^{\circ}/_{0}$ ig. benzol. HCN ca. 7 Stdn. gelinde, so fällt reichlich I aus (beste Darst.). Filtrat liefert III. — Amin  $C_{26}H_{24}O_2N_2$  (IV). 10 g I oder II mit 22,5 ccm konz.  $H_2SO_4$  u. 7,5 ccm W.  $^{1}/_{2}$  Stde. im sd. W.-Bad erhitzen, mit 60 ccm W. verd., Nd. absaugen, mit wenig W. u. A. waschen, mit 150 ccm W. kochen, Filtrat mit NH<sub>4</sub>OH fällen, Acridin mit sd. NaHSO<sub>3</sub>-Lsg. entfernen. Derbe Tafeln aus A., F. 165°, zwl. — Dihydrochlorid,  $C_{26}H_{26}O_2N_2Cl_2$ . In A. mit konz. HCl. Gelbliche Tafeln, durch W. hydrolysiert. — Amin  $C_{26}H_{22}ON_2$  (V). Aus IV im  $H_2SO_4$ -Vakuum. — N,N'-Dimethylderiv. Mit CH<sub>3</sub>J u. MgO (Rohr, 80—85°, 24 Stdn.) als Dihydrojodid,  $C_{28}H_{29}ON_2J_2 + 2 H_2O$ , gelbe Nadeln aus W., dann CH<sub>3</sub>OH, F. 220° (bei 190° eingetaucht). Mit NaOH die Base in grauen Flocken. — Hexanitroderiv.,  $C_{20}H_{16}O_{13}N_8$ . Mit HNO<sub>3</sub> (D. 1,4) auf W.-Bad. Gelbe Prismen aus  $66^{\circ}/_{0}$ ig. Essigsäure, beim Eretwas W.), nach Erkalten Nd. absaugen, mit W. waschen, mit A. auskochen. Prismen, Mit HNO<sub>3</sub> (D. 1,4) auf W.-Bad. Gelbe Prismen aus 66% lig. Essigsaure, beim Erhitzen verkohlend. Mit Soda tiefrotes Na-Salz. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 63. 1229 bis 1241. 7/5. 1930. Hannover, Techn. Hochsch.) LINDENBAUM.

J. B. Conant und J. F. Hyde, Studien in der Chlorophyllreihe. II. Reduktion und katalytische Hydrierung. (I. vgl. C. 1930. I. 1627.) Die vollkommene Hydrierung von Chlorophyllverbb. führt zu Leukoderivv., die bei der Reoxydation mit Luft porphyrinhaltige Gemische liefern. H. FISCHER u. BÄUMLER (C. 1929. II. 3137) hatten gefunden, daß bei der Red. von Phäophorbid a mit HJ oder Na-Amalgam u. Luftoxydation ein Porphyrin erhalten wird. Diese Umwandlungen zeigen die nahe Verwandtschaft von Chlorophyllderivv. u. Porphyrinen. Im Gegensatz zu den meisten organ. Farbstoffen sind die Porphyrine nicht sehr reaktionsfähig. Sie werden in wss.-alkal.

XII, 2.

Lsg. weder durch Wasserstoff-Palladiumasbest, noch durch Na-Hydrosulfit reduziert. Die Chlorophyllderivv., Phäophorbide, Chlorin e u. Rhodin g dagegen werden reduziert, desgleichen Bilirubin. Die Verss. mit Hydrosulfit wurden mit Farbstoffkonzz. von 0,5·10<sup>-3</sup> Mol./1 in 0,1-n. NaOH ausgeführt. Die Lsg. des Hydrosulfits war 0,01-molar in 0,1-n. NaOH, sie war selbst unter Toluol nicht haltbar u. wurde immer frisch her gestellt. Die Verss. wurden in N<sub>2</sub>-Atmosphäre ausgeführt. Bei Zimmertemp. fand keine Einw. statt, Phäophorbid a u. Chlorin e wurden bei  $80^{\circ}$  in 10 Minuten zu einer rosa Lsg. reduziert, die an der Luft grün wurde u. bei längerem Erhitzen mit überschüssigem Hydrosulfit ähnliche grüne Farbe annahm. Die grünen Lsgg. waren spektroskop. dem Ausgangsmaterial ähnlich, aber nicht ident. damit. Phäophorbid b u. Rhodin g gaben keine Rosafärbung, sie zeigten geringe Farbänderung. Das Mg-Deriv. Isochlorophyllin (a+b) änderte sich nicht. Die gelborange Bilirubinlsg. wurde rotorange u. mit Luft wieder gelborange. Der Verbrauch an Hydrosulfit war wegen der Zersetzlichkeit nicht genau zu bestimmen, er lag zwischen b u. 10 Moll. Die Blutfarbstoffporphyrine Proto- u. Mesoporphyrin u. die Chlorophyllporphyrine Cyano- u. Erythroporphyrin wurden nicht verändert.

Die Red. mit Wasserstoff wurde mit einer Spezialapparatur untersucht, die im Testvers, gute Werte gab. Als Katalysator diente Pd-Asbest. Bei den Chlorophyllderivv. waren die Resultate nicht ganz reproduzierbar, am wenigsten bei Chlorin e, doch ergibt sich für die Phäophorbide, Chlorin e u. Rhodin g annähernd Aufnahme von zwei Moll. Wasserstoff, ebenso beim Bilirubin. Die Porphyrine Cyano-, Erythro-, Proto-, Meso- u. Phylloporphyrin nahmen wenig oder keinen Wasserstoff auf. Die Redd. mit Wasserstoff u. Pd-Asbest sind keine katalyt. Hydrierungen, sondern Red.-Prozesse. Nur Spezialbindungen werden durch reduzierende Agenzien erfaßt, im Gegensatz zu hydrierenden Agenzien; die Doppelbindung des Allylalkohols wird in alkal. Lsg. z. B. weder durch Hydrosulfit, noch durch Pd-Asbest-Wasserstoff hydriert. Die katalyt. Hydrierung mit Wasserstoff u. Platinoxyd in Eisessig ergab für die Phaophorbide, Chlorin e, Rhodin g, Cyano-, Erythro- u. Phylloporphyrin Aufnahmen von je 3—4 Moll. H<sub>2</sub>. Dabei werden in allen Fällen farblose Lsgg. von Leukoverbb. erhalten, die im Falle der Porphyrine bei der Luftoxydation das Ausgangsmaterial zurückliefern in Bestätigung der Resultate von H. FISCHER u. ZERWECK (C. 1924. II. 1219) u. KUHN u. SEYFFERT (C. 1929. I. 1008). Die Chlorophyllderivv. werden dagegen bei der Luftoxydation nicht wieder zurückerhalten, es entstehen komplizierte Gemische. Aus Chlorin e konnten durch Salzsäurefraktionierung zwei Porphyrine isoliert werden, C34H38O5N4, Salzsäurezahl 0,7, das zweite Porphyrin hat die Salzsäurezahl 5. Vff. nehmen an, daß bei den Chlorophyllderivv. einer der 4 Pyrrolkerne seinen ungesätt. Zustand in einer Anordnung enthält, die zu dem System der Doppelbindungen nicht konjugiert steht. Das unvollständig konjugierte System wird durch milde Reduktionsmittel erfaßt, bei der Reoxydation entstehen keine Porphyrine. Der Grad des totalen Ungesättigtseins ist dagegen bei Porphyrinen u. Chlorophyllderivv. gleich, der Unterschied besteht nur in der Anordnung der verschiedenen Bindungen. Beim Schütteln äther. Lsg. der Phäophorbide, von Chlorin e u. Rhodin g mit Na-Bisulfitlsg. in W. findet eine Rk. statt, während Porphyrine sich nicht verändern. (Journ. Amer. chem. Soc. 52. 1233-39. Marz 1930. Harvard Univ.)

Cedric Stanton Hicks und Henry Francis Holden, Die Ultraviolettabsorption von Cxyhämoglobin und einigen seiner Derivate. Vff. haben erneut die molekularen Absorptionskurven von Hämoglobin u. verschiedenen eng damit verwandten Substanzen durch photograph. Aufnahmen mit Hilfe eines Ultraviolettspektrographen bestimmt. Als Lichtquelle diente ein Eisenlichtbogen in Luft, dessen Strahlung durch bestimmte Ultraviolettfilter von längeren Wellen befreit war u. gegen ein Eisenspektrum geeicht wurde. Die verwendeten Eiweißkörper wurden bei 0° aus Ochsenblut gewonnen u. dauernd bei 0° gehalten. Die Kurve des Oxyhämoglobins wurde auf Grund eines Mol.-Gew. von 16 700 errechnet, u. zeigt zwischen ½ 5000—2300 Å einen vierfachen Anstieg, darunter ein steiles Maximum bei etwa ½ 4000 Å, wie auch andere Autoren schon beobachtet hatten, z. B. Lewin, Miethe u. Stenger (C. 1907. II. 245). Durchaus parallel zum Oxyhämoglobin verläuft die Kurve des CO-Hämoglobins, das indes noch intensiver absorbiert, u. daher in der Kurve einen noch steileren Gipfel ergibt. Beim Methämoglobin erscheint der zweite Gipfel der Oxyhämoglobinkurve verstrichen, beim Methämoglobin in 0,01-n. NH<sub>3</sub> wird die Gesamtkurve breiter u. die Maxima sanfter, das 2. u. 3. nur noch angedeutet, u. überhaupt ähnlicher dem Hämatin in verd. Alkali, das nur noch zwei sanfte Maxima zeigt, während die Kurve des Hämatins in verd.

Säure noch den steilen Gipfel des Oxyhämoglobins (ca. 4000 Å) ergibt, u. ihn im Oxyhämoglobin jedenfalls auch hervorruft. Die Verschiedenheit der Hämatinspektra in Alkali u. Säure scheint eine Funktion der [H·] zu sein; ein Zusammenhang zwischen der Wertigkeit des Fe im Blutfarbstoff u. der Ultraviolettabsorption scheint zurzeit nicht erkennbar. Außer der Messung der Farbstoffkomponente wurde das Globin bestimmt, das nach dem Verf. von Hill u. Holden (C. 1927. I. 2428) gewonnen war. Sein Maximum liegt etwa bei 2400 Å, u. erwies sich für das native u. denaturierte Globin prakt. ident. Andere Proteine zeigten ähnliches Verh., u. es erscheint daher zweifelhaft, ob man die Gleichung von Drude, die es unter anderem auch gestattet, Rückschlüsse auf die Absorptionsspektra zu ziehen, wirklich auf die Eiweißkörper anwenden darf (vgl. B. F. Hewitt, C. 1927. I. 2746). Die Kurven von reduziertem Hämoglobin u. Oxyhämoglobin zeigen etwas verschiedene Maxima (ca. 4000—4500 Å), laufen aber im übrigen durchaus parallel. (Austral. Journ. exp. Biol. med. Science 6. 175—86. 1929. Adelaide, Univ. u. Melbourne Hospital.)

Jan. Sula, Darstellung einiger Blutfarbstoffderivate. Vf. gewinnt das Kaliumoxyhämin von Hamsik (C. 1929. II. 890), sowie Acetyl- u. Formylhämin (vgl. C. 1930. I. 2898) aus Blutkörperchenbrei, der mit Na-Acetat bzw. Formiat ausgewaschen ist, analog der Arbeitsweise Hamsiks. Protoporphyrin wurde aus Blutkörperchenbrei mit Ameisensäure-Fe nur in schlechter Ausbeute erhalten. (Ztschr. physiol. Chem. 188. 274—78. 26/4. 1930. Brünn, Masaryk-Univ.)

W. W. Sawjalow, Darstellung der wasserlöslichen Benzoate von Kohlenhydraten und ihren Derivaten durch Benzoylierung nach der "+—Methode". Die Methode besteht in folgendem: Es wird erst ein hochbenzoyliertes Deriv. eines Kohlenhydrats dargestellt, im Falle der Saccharose z. B. das Hexabenzoat. Im Falle der Na-Salze der Chondroitinschwefelsäure, der Mucoitinschwefelsäure u. der Nucleinsäure wird deren Lsg. nach Schotten-Baumann vollständig benzoyliert, bis das Filtrat vom Nd. der Benzoate bei weiterem Benzoylieren keinen Nd. mehr gibt. Das Rohbenzoat wird mit W. 1 Stde. gekocht; beim Abkühlen scheidet sieh das Benzoat krystallin. aus. Auf diese Weise wurden in W. 1. Benzoate von Saccharose, chondroitinschwefelsaurem Na, Chondroitin, Chondrosin, mucoitinschwefelsaurem Na u. nucleinsaurem Na gewonnen. (Jb. Univ. Sofia Med. Fak. 7. 6 Seiten. 1928. Sep.)

(Jb. Univ. Sofia Mcd. Fak. 7. 6 Seiten. 1928. Sep.)

J. M. Johlin, Der isoelektrische Punkt von Gelatine und seine Beziehung zu dem Minimum der physikalischen Eigenschaften der Gelatine. (Vgl. C. 1929. II. 1499.) Bei Zusatz von HCl zu reiner Gelatinelsg. mit p<sub>H</sub> = 4,95 bleibt die Viscosität η bis p<sub>H</sub> ca. 4,8 konstant u. steigt dann steil an; bei Zusatz von NaOH zu reiner Gelatine, fast sofort schnelle Zunahme von η. Ggw. von ¹/₃²-n. NaCl erhöht η zwischen p<sub>H</sub> = 4,68 u. 5,26 u. erniedrigt η jenseits dieses Gebiets. 1⁰/₀ig. Gelatinelsgg. werden mit u. ohne Zusatz von ¹/₃²-n. NaCl elektrometr. mit HCl u. NaOH titriert. Beim Alkalisieren drückt NaCl das p<sub>H</sub> herab; beim Ansäuern erst Erniedrigung, dann Erhöhung, dann wieder Erniedrigung von p<sub>H</sub> durch die Ggw. von NaCl. Aus den Titrationsdaten berechnet sich das Mol. Gew. der Gelatine zu ca. 50 000. Best. von η u. p<sub>H</sub> reiner 1⁰/₀ig. Gelatinelsgg. in Abhängigkeit von der NaCl-Konz. ergibt keine merkliche Änderung von η u. p<sub>H</sub> zwischen 1/₃²- u. ¹/₆⁴-n. NaCl. Die Ergebnisse bestätigen die frühere Auffassung des Vf. Neben etwaigen Wrkgg. der Neutralsalze auf die Aktivität freier saurer oder bas. Gruppen, wird die Wrkg. von Neutralsalzen auf Gelatine, die in Abwesenheit von Salzen intermol. Kompensation erfordern, liefern. (Journ. biol. Chemistry 86. 231—43. März 1930. Nashville. Vanderbilt Univ. School.)

Krüger.

von Salzen intermol. Kompensation erfordern, liefern. (Journ. biol. Chemistry 86. 231—43. Mārz 1930. Nashville, Vanderbilt Univ. School.)

A. Lottermoser und W. Matthaes, Über die Einwirkung von Kalialaun auf Gelatine. Der Temp. Koeffizient der Viscosität u. die zeitliche Abnahme der Viscosität (50°) steigen mit der Gelatinekonz.; der zeitliche Viscositätsabfall ist bei 40° gering u. nimmt mit steigender Temp. zu. Die Anfangsviscosität mit KAl(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> gegerbter Gelatine zeigt ein deutliches Maximum bei 11°/<sub>0</sub> KAl(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (bezogen auf lufttrockene Gelatine), bei höheren u. niedrigeren Prozenten Alaun nehmen die Werte wieder ziemlich stark ab; die hohen Anfangsviscositäten fallen jedoch mit der Zeit rasch u. streben der Viscosität ungegerbter Gelatine zu; Zunahme des Viscositätsabfalles mit der Temp. Die Viscositätserhöhung nach Alaunzusatz ist infolge irreversibler Veränderungen der Gelatine um so geringer, je länger die Gelatinelsg. vorher auf 50° erhitzt worden ist; bei verschieden langem vorherigem Erhitzen auf 35° wird dagegen die Viscosität durch den Alaunzusatz stets bis zu dem Wert erhöht, den auch die von vornherein mit Alaun versetzte Gelatinelsg. nach derselben Erhitzungsdauer auf 35° erreicht hat. Das Vis-

cositätsmaximum der Gelatine bei 11% Alaun bleibt auch nach langem Erhitzen auf 50° bestehen. Bei ungegerbter Gelatine kein großer Einfluß mechan. Dispergierung (Durchpressen durch eine enge Bohrung) auf die Viscosität u. deren zeitlichen Verlauf; bei gegerbter wird die Viscositätskurve annähernd parallel nach kleineren Werten verschoben. Ausfrieren in fl. Luft bewirkt einen Anstieg der Viscosität. Viscosität ungefähr dieselbe, wenn gleiche Alaunlsgg. von verschiedenem Gelatinegeh. durch Zugabe von Alaunlsg. auf gleiche Gelatinekonz. gebracht werden. Keine merkliche ph-Änderung innerhalb 24 Stdn. bei 50° in 1—15°/0 ig. Alaunlsgg., 1—5°/0 ig. Gelatinelagg. u. Lagg. mit  $5^{\circ}/_{0}$  Gelatine +  $5^{\circ}/_{0}$  Alaun; bei höheren Tempp. anscheinend Anstieg des  $p_{\rm H}$  der Gelatinelagg. Das Maximum der Schmelzpunktserhöhung wird durch eine Gerbung mit 3% Alaun hervorgerusen. Bei gegerbter u. ungegerbter Gelatine steigt nach dem Stehen als Gel der F. noch nach vielen Tagen an u. scheint einem Gleichgewicht zuzustreben; zeitliche Zunahme des F. bei gegerbter Gelatine viel größer als bei ungegerbter. Best. des Erstarrungspunktes nach der Methode von HATSCHEK (Zerreißen eines Spiegelbildes durch Fältchenbldg.) ergibt Anstieg mit Gelatinekonz. u. Gerbgrad; bei hohen Gelatinekonzz. u. hohen Gerbgraden versagt die Methode. Starke Zunahme der Abschwimmtemp. mit zunehmendem Gerbgrade ohne Durchlaufen eines Maximums. Das Eintrocknen ist für den Gerbvorgang von großer Bedeutung. KAl $(SO_4)_2$  setzt die Oberflächenspannung von W. nur sehr wenig herab; Zusatz von KAl $(SO_4)_2$  zu Gelatinelsg. bewirkt Anstieg, steigende Erwärmungsdauer Abnahme der Oberflächenspannung gegerbter u. ungegerbter Gelatine. Gerbung, Eintrocknen u. Stehen im gegerbten Gel erniedrigt, längeres Erhitzen erhöht das Quellungsvermögen von Gelatine. Die Gallertfestigkeit zeigt bei 3% Gerbung ein Maximum. (Kolloid-Ztschr. 49. 103-18. Okt. 1929. Dresden, Techn. Hochsch.) KRÜ.

## E. Biochemie.

Elizabeth M. Yagle, Permeabilität von Eimembranen. Wasseraustausch durch Eimembranen von Fundulus. Gemessen wird die Zeit des Einsinkens oder seiner Verzögerung an verschieden alten Fischeiern in Lsgg. wechselnder Konz. der Chlorido von Na, K u. Ca (Abnahmo der Permeabilitätssteigerung für W. in dieser Reihe). Die C<sub>H</sub> ist von geringem Einfluß auf den Vers. Antagonist. Wrkgg. bei Anwendung von Salzmischungen sind bei der Kürze der Vers.-Zeit (bis 1½ Min.) nicht erkennbar. (Protoplasma 9. 245—68. März 1930. Cold Spring Harbor, Zool. Labor. Univ. Pennsylvan.)

A. van Herwerden, Das Verhalten elementarer Membranen außerhalb des Organismus vom Standpunkte des Histologen. In k. 0,5% ig. Lysollsgg. bilden sieh spontan dünne, sehwimmende Membranen aus feinen, anisotropen, durch Methylenblau gefärbten Fibrillen, die durch Behandlung mit Essigsäure in eine gelatinöse M. übergeführt, aber durch verd. NH<sub>3</sub> manchmal regeneriert werden, wobei eine Reihe an Gewebsu. Zellstrukturen erinnernde Formen erhalten werden. Bei langsamem Eindampfen von klaren Lysollsgg. bei Zimmertemp. werden außer den Membranen eine Menge kleiner Körper von mesomorphem Charakter, die ebenfalls Strukturen der lebenden Natur ähneln, erhalten. Mikrophotographien der Strukturen von Membranen aus Lysollsgg. u. von mesomorphen Korpuskeln in Seifengelen im Original. (Koninkl. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proceedings 33. 56—62. 1930.)

A. van Herwerden, Argyrophile Netze und Fasern außerhalb des Organismus. (Vgl. vorst. Ref.) Die Fibrillen der spontan in Lysollsgg. gebildeten Membranen haben eine große Affinität für Ag oder Au. Auch bei Gaben von Na-Oleat (Marseiller Seife) lassen sich manchmal Ag-Imprägnierungen von Fibrillen u. anderen Elementen erhalten. (Koninkl. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proceedings 33. 63—64. 1930.) KRU.

halten. (Koninkl. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proceedings 33. 63—64. 1930.) KRU.

A. Potozky, S. Salkind und J. Zoglina, Die mitogenetische Strahlung des Blutes und der Gewebe von Wirbellosen. Hämolymphe von Krabben u. Mytilus beschleunigte durch Strahlenwrkg. das Wachstum der Hefe Nadsonia im Mittel zu 40%, gab also den "Induktionseffekt" nach Gurwitsch. Ebenfalls wirksam war Brei aus Hepatopankreas der Krabbe, unwirksam dagegen Brei aus Hoden u. Kiemen der Krabbe. (Biochem. Ztschr. 217. 178—84. 7/1. 1930. Sebastopol, Biol. Stat., u. Moskau, I. Univ., Histolog. Inst.)

J. Chariton, G. Frank und N. Kannegießer, Über die Wellenlänge und Intensität mitogenetischer Strahlung. Durch Verss. im Spektralbereich von 2000—3650 Å, bei denen als Indicator des mitogenet. Effektes vorwiegend Hefekulturen benutzt

wurden, wird eindeutig festgestellt, daß der mitogenet. Effekt nur von den Wellenlängen <2606 Å, u. zwar nur bei Einhaltung bestimmter Intensitätsgrenzen erzielt werden kann. Bei der Identifizierung von ultravioletten mit mitogenet. Strahlen sind zu berücksichtigen: die nicht vollständige Monochromasie, das Zeitregime u. möglicherweise noch verschiedene andere Umstände, z. B. die Intensitätsverteilung zwischen den verschiedenen Wellenlängen. Die absol. Intensität biolog. Strahlungsquellen ist äußerst schwach u. steht unter dem von den Vff. ermittelten Schwellenwerte für das Ultraviolett aus physikal. Quelle. (Naturwiss. 18. 411—13. 9/5. 1930. Leningrad, Physikal.-techn. Inst.)

W. W. Lepeschkin, Meine Ansicht vom Protoplasma. Neben physikal. u. kolloidchem. Fragen (Aggregatzustand, Viscosität, osmot. Kräfte usw.) u. solchen der speziellen Protoplasmakundo (Plasmamembran, Strukturierung) behandelt Vf. auch die chem. Zus. von allerdings totem Protoplasma von Leuco- u. Erythrocyten u. Schleimpilzplasmodien. Die hauptsächlichen Bestandteile ergetrocknet u. Schleimpilzplasmodien. Die hauptsächlichen Bestandteile in inniger Bindung sind (Färbungsverss., Rk. mit A., Ä. oder Chlf.); Vf. neigt zur Annahme überwiegend chem., weniger adsorptiver Bindung, wenngleich stöchiometr. Beziehungen ziemlich unbestimmt sind. Teils fehlen Kohlenhydrate (Erythrocyten), teils treten sie mit Nucleoproteiden oder als Nahrungsstoffe (streng genommen nicht zugehörig) auf. W. enthält das Protoplasma in großer Menge in seinen Molekülen, ferner in Vakuolen, die nicht hinzugerechnet werden sollten. (Protoplasma 9. 269—97. März 1930. Tucson/Arizona, Desert Sanatorium, Biochem. Lab.)

Rudolf Degkwitz, Zur physikalischen Chemie der Zellfette. Na-Oleat, Lecithin, Triolein, Cholesterin u. Cholesterinester, in gut disperser Form an Paramaecienzellen herangebracht, wirken jedes für sich bei einer weit unter der physiolog, liegenden Konz. als heftige Zellgifte. Triolein ist fast ebenso giftig wie 1-wertige Seife. Fein disperse 0,03—0,05% ig. wss. Cholesterin- u. Cholesterinestersuspensionen wurden durch Einspritzen 0,06-0,08% jej. Acetonlsgg. in w. W. erhalten; Triolein ist in derselben Weise wesentlich leichter zu dispergieren; Lecithin wurde in gleicher Konz. erst in eine äther. Lsg. u. diese in Aceton eingetragen, der Ä. verdampft, die Acetonlsg. langsam unter Schütteln in k. W. eingetragen u. das Aceton im Vakuum bei 35° verdunstet. Der Zelltod bei den Paramaecienverss, ist ein physikal., indem die Zustandsform des *Proto-*plasmas von einem bestimmten Mengenverhältnis der hydrophilen u. hydrophoben Kolloide abhängt u. die Applikation eines einzelnen Fettes oder Lipoides eine mit dem Zelleben unvereinbare Zustandsänderung der Protoplasmastruktur hervorruft. Humoral ist außer Eialbumin kein anderes hydrophiles Kolloid imstande, ein hydrophobes zu entgiften u. umgekelert. Eine doppelt tödliche Dosis von Triolein kann durch Zusatz von Lecithin, Cholesterin u. Cholesterinester in annähernd gleichen Mengenverhältnissen, auf Triolein bezogen, wie sie im Blutserum vorliegen, entgiftet werden. Lecithin, Cholesterin oder Cholesterinester, jedes für sich allein in denselben Mengen der tödlichen Trioleindosis zugesetzt, entgiftet nicht; bei Zusatz in untertödlichen Dosen, aber in beliebigen Mengenverhältnissen, Entgiftung unsicher. Entgiftung von mehr als 2 tödlichen Trioleindosen gelingt nur bei Ggw. von Eiweiß. Cellulär vermag jedes einzelne der hydrophilen Kolloide vor jedem hydrophoben zu schützen; hydrophile schützen nicht vor hydrophilen, hydrophobe nicht vor hydrophoben mit der Ausnahme, daß freies Cholesterin cellular vor Cholesterinester schützt u. umgekehrt. Na-Oleat, Triolein, Lecithin, Cholesterin u. Cholesterinester ändern die W. Durchlässigkeit der roten Blutkörperchen ohne Hervorrufung von Hämolyse; die hydrophilen Kolloide setzen die Durchlässigkeit herab, die hydrophoben hinauf; derjenigen des Blutserums ähnliche Lipoidkombinationen erhalten die n. W.-Durchlässigkeit. — Im HAMBURGERschen Vers. zeigte Damlos, daß auch die Durchlässigkeit der roten Blutkörperchen für CO<sub>2</sub> von den Lipoidmengen in ihrer Umspülungsfl. abhängig ist. (Klin. Wehsehr. 8. 2224 KRÜGER. bis 2229. 26/11. 1929. Greifswald, Univ.-Kinderklinik.)

## E. Enzymchemie.

R. H. Hopkins, Einige neuere Fortschritte in der Enzymchemie. Bericht über enzymehem. Arbeiten der letzten Jahre. (Journ. Inst. Brewing 36. 189—94. April 1930. Chem. News 141. 246—52. 18/4. 1930.)

HESSE.

Edvard Brunius, Enzymatische Phosphatidspaltung und ihre Beziehung zur Immunhämolyse. Die Frage nach der enzymat. Spaltbarkeit des Leeithins ist schon wiederholt bearbeitet worden. Nach den bisherigen Unterss. scheint das Leeithin von allen in Betracht kommenden Enzymen mit Ausnahme der Lecithinase des Cobragiftes nur sehr langsam gespalten zu werden. Vf. untersucht das Verh. des Lecithins gegen ein Präparat von Pankreaslipase (dargestellt nach Willstätter u. Waldschmidtlett. Lettz, C. 1923. I. 1135) vom Lipasewert 0,9. Eine Spaltung des Lecithins wurde nicht beobachtet, auch nicht durch Nierenphosphatase oder Meerschweinchenserum.

— Von dem Gedanken ausgehend, daß die Zellmembran nach Overton zum großen Teil aus Phosphatiden besteht, prüft Vf., ob bei der Immunhämolyse anorgan. Phosphat abgespalten wird. Das ist tatsächlich der Fall, jedoch ist die Hämolyse nach 30 Min. völlig vollendet, während die Phosphatabspaltung sich ziemlich unbeeinflußt auch danach noch fortsetzt; dasselbe ist auch bei der durch Saponin bewirkten Hämolyse der Fall. Vf. vermutet, daß die von ihm beobachtete Phosphatabspaltung ähnlicher Natur ist, wie die von Martland u. Robison erhaltene (C. 1925. I. 237), die bei der W.-Hämolyse beobachteten, daß eine Zunahme des anorgan. Phosphats auftrat, die nicht von Phosphatidspaltung herrühren konnte, da die Gesamtmenge des säurelöslichen Phosphats während der Spaltung konstant war. (Ark. Kemi, Mineral. Geol. Serie A. 10. No. 8. 1—13. 1930. Stockholm, Univ., Biochem. Inst.) Willstaedt.

Bunsuke Suzuki und Tsutomu Maruyama, Die Synthese von Harnstoff durch Urease (Die Umkehrbarkeit der Enzymwirkung. Teil II). (I. vgl. C. 1929. II. 580.) Vff. konnten zeigen, daß bei der Umwandlung von  $(NH_4)_2CO_3$  in Harnstoff unter Einw. von Urease weder Ammoniumearbamat noch Ammoniumoyanat als Zwischenprod. in Frage kommen. Eine direkte Umwandlung halten Vff. wegen der großen Verschiedenheiten der beiden Körper nicht für denkbar. Verss. zum Nachweis eines Zwischenprod. in der Art des von Armstrong (C. 1912. II. 1034) angenommenen Hydrates des  $(NH_4)_2CO_3$  führten nicht zum Ziel. (Proceed. Imp. Acad., Tokyo 6. 63—66. Febr. 1930.)

Bunsuke Suzuki und Tsutomu Maruyama, Synthese von Glycerophosphorsäure durch Glycerophosphatase (Die Umkehrbarkeit der Enzymwirkung. Teil III). (II. vgl. vorst. Ref.) Es wurde die Synthese von Glycerophosphorsäure durch Takadiastase studiert. Das Optimum der Synthese liegt bei  $p_{\rm H}=8.4$ ; bei  $p_{\rm H}=5.4$  wird keine Synthese beobachtet. Bei der Synthese entstehen  $48^{0}/_{0}$   $\beta$ -Glycerophosphorsäure u.  $52^{0}/_{0}$   $\alpha$ -Glycerophosphorsäure. Angewandt wurden 50 g Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> + 12 H<sub>2</sub>O, 28 g Glycerin, 0,5 g Takadiastase; Reaktionstemp. 36°. (Proceed. Imp. Acad., Tokyo 6. 67—70. Febr. 1930.)

Herbert Münch, Beitrag zum Mechanismus der Ureaseaktivierung. Um Aufschlüsse über den Wirkungsmechanismus der Enzymaktivierung zu erhalten, wurde versucht, die von MICHAELIS entwickelten Anschauungen über die Bldg. der Enzym-Substratverb, heranzuziehen. Die Erhöhung der Rk.-Geschwindigkeit durch Aktivierung kann in verschiedener Weise erfolgen. Es kann sich der Aktivator mit Urease zu einem System vereinigen, das höhere Affinität zum Substrat hat als das unbehandelte Enzym. Die Dissoziationskonstante der Enzymzwischenverb.  $K_S = [Harnstoff]$ [Urease]/[Urease-Harnstoff] müßte dann eine Erniedrigung erfahren; es hätten also das gewöhnliche u. das aktivierte Enzym verschiedene Dissoziationskonstanten der Zwischenverb. Wenn andererseits Ks keine Erniedrigung erfährt, so wären andere Möglichkeiten, wie Veränderung der Rk.-Fähigkeit des Substrates, verringerte Thermo-labilität der Urcase-Harnstoffverb. usw. für das Zustandekommen der Aktivierung vorhanden. Weiterhin könnte der Aktivator als spezif. Katalysator für die Vergrößerung der Zerfallsgeschwindigkeit der Zwischenverb. in Frage kommen. Die Affinitätsmessung mit u. ohne Aktivator vermag nicht zwischen diesen Möglichkeiten zu entscheiden; sie kann nur die Frage einer Affinitätserhöhung klar beantworten. — Für Ks der Urease wurden für verschiedene Konzz. Werte zwischen 0,0070 u. 0,0090 erhalten. Ks ist dabei weitgehend unabhängig von der in weitem Bereich (1:60) variierten Enzymmenge. Trotz der Wirkungssteigerung wurde bei Aktivierung mit HCN oder mit Glykokoll keine Steigerung der Affinität beobachtet. Auch bei höheren Enzymkonzz., bei denen Glykokoll nicht mehr aktivierend wirkt, blieb  $K_S$  durch den Zusatz unbeeinflußt. Es wird also bei der Ureaseaktivierung keine Enzym-Aktivatorverb. gebildet, die eine höhere Affinität zum Harnstoff besitzt als die nicht aktivierte Urease. — Von Jacoby (C. 1927. I. 2838) wird angenommen, daß bei Aktivierung entweder das System Enzymkomplex + Cyankalium-bindende Gruppe + Cy wirksamer ist als das System Enzymkomplex + Cyankalium-bindende Gruppe oder daß das letztgenannte System an sich unwirksam ist u. die Wirksamkeit erst durch Loslösung des Enzyms von der Cyankalium bindenden Gruppe unter Vereinigung

dieser Gruppe mit dem KCN aktiv wird. Die erste Möglichkeit ist nach den Befunden des Vf. auszuschließen. Bei dem zweiten Fall braucht eine Änderung der Aktivität nicht einzutreten; der Aktivator würde nur einen Hemmungskörper entfernen. Die Befunde des Vf. lassen sich mit der Vorstellung von JACOBY, daß eine Entfernung von Schwermetallsalzen stattfinden könnte, in Einklang bringen. Eine Schutzwrkg. des Aktivators gegen Wärme kommt jedoch nicht in Frage, da Vf. bei 24-std. Versuchsdauer eine über 100% betragende Rk.-Steigerung erreichte, die im Bereich von 30—50% gleich blieb. (Ztschr. physiol. Chem. 187. 241—51. 3/3. 1930.) HESSE.

Otto Ambros und Herbert Münch, Studien zum Mechanismus der Üreasewirkung. (Vgl. vorst. Ref.) Dem Vers. zur Best. der reaktionsvermittelnden Stelle bei der Ureasewrkg. liegt der Gedanke zugrunde, daß die Dissoziationskonstante der intermediären Urease-Harnstoffverb. durch bestimmte Hemmungskörper eine Erhöhung erfahren kann. Der zugesetzte Stoff konkurriert dann mit dem Substrat um das Enzym u. muß daher mit dem Enzym mindestens eine gemeinsame Gruppe aufweisen. Entsprechend den zwei Formeln für Harnstoff kommen als Affinitätsgruppen in Frage: —NH2, —NH, —CO, —OH, >NH3 oder —O—, bzw. Kombinationen dieser Gruppen. Die Dissoziationskonstante wurde durch Zusatz von Verbb., die eine oder mehrere dieser Gruppen enthalten (Thioharnstoff, Methylharnstoff, symm. Dimethylharnstoff, asymm. Dimethylharnstoff, Guanidinearbonat, Succinimid, Acetophenon, Acetamid, Glycerin, Mannit, Äthylenglykol, Betainhydrochlorid), nicht beeinflußt. Hieraus wird geschlossen, daß entweder die Urease an 3 Stellen zugleich den Harnstoff angreift, oder daß jede noch so geringfügige Änderung des Harnstoffmoleküls die Valenzbeanspruchung der intakten reaktionsvermittelnden Gruppe so stark ändert, daß dadurch die Affinität zwischen Enzym u. Substrat aufgehoben wird. (Ztschr. physiol. Chem. 187. 252—63. 3/3. 1930. I. G. Earbenindustrie, A.-G., Forschungslah, Oppan.)

zwischen Enzym u. Substrat aufgehoben wird. (Ztschr. physiol. Chem. 187. 252—63. 3/3. 1930. I. G. Farbenindustrie A.-G., Forschungslab. Oppau.) HESSE. Ernst Waldschmidt-Leitz, Anton Schäffner, Josephine Jakoba Bek und Edmund Blum, Über das proteolytische System in tierischen Organen. 18. Mitt. zur Spezifität tierischer Proteasen. (17. vgl. C. 1929. II. 2209.) Vff. zeigen, daß Milz u. Leber vier verschiedene proteolyt. Enzyme nebeneinander ausbilden, eine Proteinase vom Typus des Papains, zwei Polypeptidasen (Carboxy- u. Aminopolypeptidase) u. eine Dipeptidase. Das proteolyt. System der tier. Organe zeigt demnach zu dem der Hefe eine enge Verwandtschaft, die vor allem die Proteinase, das Eiweiß angreifende Enzym, u. die Voraussetzungen für ihre Wrkg. betrifft. Lieno- u. Hepato-Kathepsin werden wie die pflanzlichen Proteinasen (Papain oder Proteinase aus Hefe) durch HCN u. H2S in spezif. Weise aktiviert. In den tier. Organen findet sich ein natürlieher Aktivator, die "Zookinase". Es gelingt, Enzym u. Aktivator voneinander zu trennen. Der Aktivator läßt sich entweder mit 70% ig. Alkohol auswaschen oder an Kaolin adsorbieren. Das aktivatorfreie Kathepsin ist gegenüber Eiweiß vollkommen unwirksam. Die Aktivierbarkeit durch Zookinase, HCN oder H<sub>2</sub>S ist nicht auf die Organproteinase beschränkt. Auch die Carboxypolypeptidase bedarf in vielen Fällen cines dieser Aktivatoren. Die kathept. Aktivierung ist scharf zu unterscheiden von der trypt. durch Enterokinase. Ihre Aktivatoren sind nicht vertauschbar. Der enzymat. Angriff des Kathepsins beschränkt sich auf natürliche Proteine, zu deren Abbau das Enzym der Hilfe von Aktivatoren bedarf, u. auf gewisse Peptone der pept. oder trypt. Verdauung. Für die Wrkg. der kathept. Polypeptidase sowie der trypt. Polypeptidase scheint eine stärkere Ionisation der Carboxylgruppe der Substrate Voraussetzung zu sein, wie sie durch bestimmte endständige Aminosäurereste (Tyrosin) oder durch Acylierung der Peptide bewirkt wird. Der Spezifitätsbereich der Aminopolypeptidase aus den Organen deckt sich nicht mit dem des pankreat, oder intestinalen Enzyms. Die trypt. Peptone aus Protaminen, Clupein oder Salmin werden durch das Organenzym nicht angegriffen, während sie durch die Aminopolypeptidase aus dem Verdauungstrakt leicht zerlegt werden. Weiter ist bemerkenswert, daß die Hydrolyse von Eiweißabbauprodd. durch Kathepsin wie durch katept. Polypeptidase auch ohne Gegenwart eines Aktivators erfolgt, während das Enzym acylierte Peptide nur in aktivierter Form zu zerlegen vermag. — Für die einzelnen Enzyme werden teilweise verbesserte Darstellungsmethoden sowie neue Definitionen der zu ihrer Messung benutzten "Einheiten" mitgeteilt. (Ztschr. physiol. Chem. 188. 17-47. 10/3. 1930. Prag, Dtsch. Techn. Hochsch. Inst. f. Bioch.) WEIDENHAGEN.

S. G. Hedin, Über die proteolytischen Milzenzyme. Vf. hatte früher (C. 1903. II. 1454) in der Milz zwei proteolyt. Enzyme α-Protease (optimal bei alkal. Rk. wirkend u. β-Protease (optimal bei saurer Rk. wirkend) gefunden. Nach DERNBY sowie nach

Waldschmidt-Leitz u. Deutsch (C. 1927. II. 1155) soll nur die  $\beta$ -Protease existieren u. die Wrkg. bei alkal. Rk. durch Ggw. des Erepsins auf Polypeptide vorgetäuscht sein. Demgegenüber zeigt Vf., daß die α-Protease tatsächlich vorhanden ist u. gibt ein verbessertes Verf. zu ihrer Darst. an. Die Best. der Enzymwrkg. erfolgte mit einer Methode, die den Einfluß erept. Enzyme ausschließt. Es wurde die Menge des in Lsg. gegangenen Eiweißes bestimmt durch N-Best, in dem nach Ausfällung des unverdauten Caseins beim isoelektr. Punkt ( $p_H=4.8$ ) erhaltenen Filtrat. Dabei wurde dafür gesorgt, daß der Salzgeh. bei der Fällung in allen Proben gleich war. Mit dieser Methode konnte neben der  $\beta$ -Protease eine geringe, aber deutliche Proteasewrkg. bei  $p_H=8,9$  nachgewiesen werden. Bei neutraler oder schwach alkal. Rk. werden beide Enzyme an Kaolin adsorbiert u. zwar die  $\alpha$ -Protease stärker als die  $\beta$ -Protease. Die  $\beta$ -Protease wird leicht durch Casein bei schwach alkal. Rk. u. bei 37° von dem Kaolin losgelöst. Die a.Protease kann aus dem Kaolin nur nach Adsorption in Ggw. von NaCl freigelegt werden. In Ggw. von NaCl wird nämlich mehr α-Protease an Kaolin adsorbiert als ohne NaCl. Aus dem gewaschenen Kaolin kann deshalb eine geringe Menge α-Protease mit reinem W. bei 37° frei erhalten werden. — Die Herst. der Enzymlsg. erfolgt folgendermaßen. 300 g Milz werden mit 500 ccm W. + 10 ccm n. CH<sub>3</sub>COOH 20 Stdn. bei 37° behandelt u. filtriert. Der Rückstand wird gewaschen u. mit  $5^0/_0$ ig. NaCl-Leg. + MgO im Überschuß behandelt. Nach 1 Tage bei Zimmertemp, wird filtriert, das Filtrat zur Entfernung des Salzes dialysiert u. mit Essigsäure versetzt, so lange ein Nd. entsteht. Dieser Nd., welcher beide Enzyme enthält, zeigt nach Auflösung in möglichst wenig 0,01-n. NaOH im allgemeinen bei alkal. Rk. eine stärkere Wrkg. als bei saurer

Rk. (Ztschr. physiol. Chem. 188. 261—73. 26/4. 1930. Upsala, Univ.) HESSE.
Richard Willstätter, Eugen Bamann und Margarete Rohdewald, Über das
Trypsin der farblosen Blutkörperchen. Fünfte Abhandlung über Enzyme der Leukocyten. (IV. vgl. C. 1930. I. 3316.) Die Leukocyten des Pferdes üben im ganz frischen Zustand fast keine trypt. Wrkg. aus. Schon nach kurzer Zeit zeigt sich bei Glycerinsuspensionen ein scharfer Anstieg des Wirkungsvermögens gegen Casein, der sich in der ersten Stde. rasch, während eines oder mehrerer Tage langsam fortsetzt. Bei den Blutzellen des Hundes zeigt sich dagegen sofort nach dem Vermischen mit Glycerin starke trypt. Wrkg., die auch durch Behandeln mit Enterokinase nicht gesteigert werden kann. Die Aktivierung des Leukocytenenzyms des Pflanzenfressers kommt wahrscheinlich dadurch zustande, daß die Enterokinase im Verhältnis zu vorhandenen Hemmungskörpern vermehrt wird oder dadurch, daß die Menge der Hemmungskörper vermindert wird, z. B. durch Auswaschen mit Aceton oder Abtrennen eines Glycerinauszuges. Die Zellreste wirken dann wesentlich stärker. Die frische, trypt. fast unwirksame Glycerinsuspension der Leukocyten des Pferdes läßt sich auch mit Hilfe von Darmenterokinase stark aktivieren. Jedoch gelingt diese Aktivierung nicht immer, so daß sich die Beobachtungen nur so erklären lassen, daß das Trypsin sowohl der Hemmung wie der Aktivierung unterliegt u. daß sein Wirkungsvermögen vom Verhältnis zwischen Hemmungskörper u. Aktivator abhängt. Die Leukocyten des Fleischfressers (Hundes) enthalten dagegen vollakt. Trypsin. Die Blutkörperchen sind geeignet, der Pankreasdrüse alle Komponenten des Trypsinkomplexes zu liefern. (Ztschr. physiol. Chem. 188. 107—23. 7/4. 1930. München, Chem. Lab. Bayer. Akad. d. WEIDENHAGEN.

Émil Abderhalden und J. Kato, Studien über die Einwirkung von n-Alkali, Erepsin und Trypsinkinase auf isomere, aus den Bausteinen d-Alanin, d-Valin und l-Leucin bestehende Polypeptide. Es werden die aus den Bausteinen d-Alanin, d-Valin u. l-Leucin möglichen isomeren, opt.-akt. Tripeptide (ausgenommen d-Alanyl-d-valyl-l-leucin) dargestellt. — Den Angriff durch n. NaOH finden Vff. wie folgt: l-Leucyl-d-valin > d-Alanyl-d-valin > d-Alanyl-l-leucin > l-Leucyl-d-alanin, für die als Zwischenprodd. erhaltenen Dipeptide; ungespalten blieb d-Valyl-d-alanin. Entsprechend wurde für die Tripeptide gefunden: l-Leucyl-d-alanyl-d-valin > l-Leucyl-d-valyl-d-alanin > d-Alanyl-l-leucyl-d-valin, woraus Vff. schließen, daß isomere Polypeptide, je nach der Reihenfolge der einzelnen Aminosäuren, ein ganz verschiedenes Verh. gegenüber n-Alkali zeigen. — Die Dipeptide (auch die von n-Alkali kaum bzw. gar nicht angegriffenen) wurden durch Erepsin erheblich aufgespalten, noch stärker die Tripeptide. — Trypsinkinase griff die Dipeptide nicht, wohl aber sämtliche Tripeptide an. Für die Halogenacylderivv. fanden Vff., daß nur die Derivv. der Dipeptide, nicht die der betreffenden Aminosäuren hydrolysiert werden.

Versuche. d-α-Brompropionyl-d-valin, C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>NBr. Übereinstimmend mit

dem gleichen Präparat von E. FISCHER u. H. SCHEIBLER. Aminiert zu d-Alanyl-dvalin,  $C_8H_{16}O_3N_2$ .  $[\alpha]_D^{20} = -6.1^{\circ}$  in wss. Lsg.; sonst die von vorgenannten Autoren beschriebenen Eigg. — d- $\alpha$ -Bromisovaleryl-d-alanin, C $_8$ H $_{14}$ O $_3$ NBr. Gleich den übrigen Halogenacylkörpern nach SCHOTTEN-BAUMANN dargestellt. Aus W. F. 123°.  $[\alpha]_D^{20} = +16,0^{\circ}$ . Daraus durch Aminierung: d-Valyl-d-alanin,  $C_8H_{16}O_3N_2$ . Aus A. F.  $246^{\circ}$ .  $[\alpha]_D^{20} = +12,4^{\circ}$ . -d- $\alpha$ -Brompropionyl-l-leucin,  $C_0H_{10}O_3NBr$ , u. d-Alanyl-leucin,  $C_0H_{18}O_3N_2$ , entsprechend den Angaben von E. FISCHER. Ebenso l-Leucyld-alanin,  $C_9H_{18}O_3N_2$ . — d-α-Bromisovaleryl-l-leucin,  $C_{11}H_{20}O_3NBr$ . F. gegen 139°. [α] $_{\rm p}^{20}$  = —7,35°. Aminiert zu d-Valyl-l-leucin,  $C_{11}H_{22}O_3N_2$ . Aus A. als feinkörniges Pulver. F. gegen 270°.  $[\alpha]_D^{20} = -36,5^{\circ}$ . -d- $\alpha$ -Bromisocapronyl-d-valin,  $C_{11}H_{20}O_3NBr$ , u. l-Leucyl-d-valin, C11H22O2N2, übereinstimmend mit den Angaben von FISCHER u. Scheibler. — d-α-Brompropionyl-l-leucyl-d-valin, C<sub>14</sub>H<sub>25</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Br. Aus Ä.-PAc. F. gegen 156°.  $[\alpha]_D^{20} = -25,8^\circ$ . Aminiert zu d-Alanyl-l-leucyl-d-valin,  $C_{14}H_{27}O_4N_3$ . Aus W. F. 245° (Zers.).  $[\alpha]_D^{20} = -49,3^\circ$ . d- $\alpha$ -Bromisovaleryl-d-alanyl-l-leucin,  $C_{14}H_{25}O_4N_2Br$ . Aus Essigäther amorph erhalten, F. 184°.  $[\alpha]_D^{20} = -13,3°$ . Aminiert  $C_{14}H_{25}O_4N_2$  Br. Aus Essignther amorph erhaten, F. 164. [a]<sub>p</sub> = —15,5. Animeter vu d-Valyl-d-alanyl-l-leucin,  $C_{14}H_{25}O_4N_3$ . Aus wss. A. F. 2210 (Zers.). — d- $\alpha$ -Bromisovaleryl-l-leucyl-d-alanin,  $C_{14}H_{25}O_4N_2$ Br. Aus Ä.-PAc. F. gegen 1810. [ $\alpha$ ]<sub>p</sub> = —32,60. Amimert zu d-Valyl-l-leucyl-d-alanin,  $C_{14}H_{25}O_4N_3$ . Aus A. F. 2800. — d- $\alpha$ -Bromisocapronyl-d-alanyl-d-valin,  $C_{14}H_{25}O_4N_2$ Br. Aus Ä.-PAc. F. 1590. [ $\alpha$ ]<sub>p</sub> =  $\alpha$ 0. —19,0°. Aminiert zu l-Leucyl-d-alanyl-d-valin,  $C_{14}H_{27}O_4N_3$ . Aus A. F. gegen 237°.  $[\alpha]_D^{20} = -50,5°$ . — d- $\alpha$ -Bromisocapronyl-d-valyl-d-alanin,  $C_{14}H_{25}O_4N_2$ Br. Aus Ä.-PAe. F. 171°.  $[\alpha]_D^{20} = -15,15°$ . Aminiert zu l-Leucyl-d-valyl-d-alanin,  $C_{14}H_{22}O_4N_3$ . Aus A. F. 256°.  $[\alpha]_D^{20} = -9.93°$ . (Fermentforsch. 11. 271–86. 1/4. 1930. Halle, Univ., Physiolog. Inst.) SCHWEITZER.

Emil Abderhalden und Manayath Damodaran, Vergleichende Studien über den Abbau von Oxy- und Kohlenoxydhämoglobin durch Pepsinsalzsäure, Trypsinkinase und Erepsin. Im Gegensatz zu verschiedenen Literaturangaben (vgl. z. B. Thierfelder, 9. Aufl., S. 527) kommen Vff. zu dem Ergebnis, daß Oxyhämoglobin u. Kohlenoxydhämoglobin in annähernd gleichem Umfange von Pepsinsalzsäure bzw. von Trypsinkinase + Erepsin abgebaut werden. (Fermentforsch. 11. 345—49. 1/4. 1930. Halle, Physiol. Inst. d. Univ.)

Olof Svanberg, Enzymatische Versuche mit Milchdrüsen. Bei Zusatz von frisch exstirpiertem Euterparenchym zu zuckerhaltigen Lsgg. bei 37° wird nur in Ausnahmefällen Milchzuckerbldg. beobachtet. Die verschiedenen Zuckerarten wie Glucose, Galaktose, sowie äquivalente Mischungen von Glucose u. Galaktose ebenso wie Milchzucker werden jedoch mehr oder weniger vollständig abgebaut (5 g Zucker auf 100 g feuchte Drüse verschwinden in 2—4 Tagen fast restlos). Dabei ist Milchsäure das wichtigste, aber nicht das einzige Rk.-Prod. In den meisten Fällen war der Zuckerabbau von Gasentw. begleitet. In einem von acht Fällen blieb die Gasentw. aus, gleichzeitig wurde Milchzuckersynthese aus Glucose festgestellt. In einem Parallelversuch wurde die Milchzuckerbldg. durch Einleiten von CO<sub>2</sub> aufgehoben. Es besteht daher die Möglichkeit, daß der Mangel an Sauerstoff das unterschiedliche Verh. der Drüse in vivo u. in vitro hervorruft. (Ztsehr. physiol. Chem. 188. 207—18. 7/4. 1930. Stockholm, Physiol. Lab. d. tierärztl. Hochsch.)

## E<sub>3</sub>. Pflanzenchemie.

M. C. Tummin Katti, Chemische Untersuchung der Samen von Caesalpinia Bonducella, Flem. I. Die Literaturangaben über die Bestandteile der als Fiebermittel geschätzten Samen dieses ind. Strauches sind sehr widersprechend (neuere Mitt. vgl. Godbole, Paranjpe u. Shrikhande, C. 1929. II. 897). Vf. hat die Kerne (ca. 40% der Samen) eingehend untersucht. Vorproben ergaben die Anwesenheit von Enzymen, Stärke, wenig reduzierendem Zucker, reichlich Disaccharid, die Abwesenheit von Alkaloiden u. Tannin. Extraktion mit verschiedenen Lösungsmm. nacheinander ergab folgende Extraktmengen in %: PAe. 19,7, Ä. 0,7, Chlf. 1,8, Essigester 0,6, A. 8,6. Für die Hauptunters. wurden 15 kg mit k. 90% ig. A. perkoliert, A. entfernt, getrockneter Rückstand nacheinander mit PAe., Ä., Chlf., Essigester u. A. extrahiert, jeder Extrakt für sich untersucht. — I. PAe. Extrakt. Braun, viscos, bitter. Mit 90% ig. A. in l. u. unl. Teil zerlegt. L. Teil nach Entfernung des A. in wenig Chlf. gel., in PAe. gegossen. Nd. war der Bitterstoff (vgl. unten). Filtrat abdest., viscoses P10d. mit alkoh. NaOH verseift, Seife mit Ä. extrahiert. Extrakt lieferte nach Einengen ein Phytosterinin (Phytosteringlykosid), mkr. Krystalle aus A., F. 234—235%. Daraus

mit amylalkolı. HCl einen reduzierenden Zucker (anscheinend Glykose) u. ein Phytosterin, Blättchen aus A., F. 122-123°; Acetat, F. 109-111°. Aus dem ath. Filtrat des Phytosterinins wurde nach Entfernung des Ä. mittels Digitonins in A. Sitosterin isoliert, aus A., F. 132—133°; Acetat, F. 119—120°. Mutterlauge des Digitonids hinterließ ein braunes, viscoses, ungesätt. Öl. Unters. der Fettsäuren ergab Palmitin., Stearin-, wahrscheinlich Lignocerinsäure u. wenig niedere ungesätt. Säuren. — In A. unl. Teil wie oben verseift, Seife mit Ä. extrahiert. Extrakt lieferte nach Einengen das bekannte Phytosterinin Ipuranol, C33H56O8, aus A., F. 289-290°; Acetat, F. 162 bis 163°. Aus der ath. Mutterlauge obiges Phytosterin (F. 122—124°). Unters. der Fettsäuren ergab Palmitin-, Stearin-, Öl-, Linolsāure u. niedere ungesātt. Säuren. — II. Ä.-Extrakt. Viscos, sehr bitter. In wenig Chlf. gel., in PAe. gegossen. Hellgelber, nach mehrfachem Umfällen fast weißer, amorpher Nd. des Bitterstoffes Bonducin, F. immer unscharf, 117—126°, 138—144°, 128—133°, ll. in A., Eg., Bzl., Chlf., weniger in Ä., wl. in PAe., unl. in W. Lsg. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dunkelbraun, in konz. HNO<sub>3</sub> gelb, in konz. HCl hellrot. Enthält nur C, H u. O. 0,5 g verbrauchten in A. 10,4 ccm 0,05-n. NaOH. Da die Substanz auch in w. wss. NaOH l. ist, liegt wahrscheinlich ein Gemisch von Harzsäuren vor. Sie liefert bei der sauren Hydrolyse keinen reduzierenden Zucker, ist also kein Glykosid, wie obige Autoren annahmen. — III. Chlf.-Extrakt. Dunkelrot, viscos, nach einiger Zeit fest, jetzt fast unl. in Chlf. Der geringe l. Anteil lieferte wieder den Bitterstoff. Rest war eine kautschukartige M. — IV. Essigesterextrakt. Sehr wenig wachsartige M. — V. A.-Extrakt. Fast ganz in W. l., geringer harziger Rückstand. Wss. Lsg. mit Pb-Acetat versetzt. Nd. lieferte nach Zers. mit H2S ein Saponin. Aus dem Filtrat wurde Rohrzucker isoliert u. in der Mutterlauge desselben Glykose nachgewiesen. — Der therapeut. Wert des Bonducins wurde in Dosen von 0,2 g, mit Honig vermischt, an Malariakranken erprobt. In 6 von 8 Fällen wurde Erfolg erzielt. (Journ. Indian chem. Soc. 7. 207-20. Febr. 1930.) LINDENBAUM.

M. C. Tummin Katti und S. V. Puntambekar, Chemische Untersuchung der Samen von Caesalpinia Bonducella, Flem. II. Fettes Öl. (I. vgl. vorst. Ref.) Der Rückstand von der Perkolierung der Kerne mit k. A. (vorst. Ref.) lieferte durch Extraktion mit PAe. ein hellgelbes, geschmackloses Öl (ca. 9% der Kerne), welches schon von GODBOLE, PARANJPE u. Shrikhande (C. 1929. II. 897) untersucht worden ist. Konstanten: D. 30, 0,9260, np. 8 = 1,4745, SZ. 8,5, VZ. 197,9, JZ. 111,0, AZ. 35,6, Hehner.Z. 90,9, Unverseifbares 1,1%. Gesamtfettsäuren: Mittleres Mol.-Gew. 282, JZ. 117,0, gesätt. Säuren 13%, ungesätt. Säuren 87% (nach Twitchell). Die rohen Fettsäuren wurden in die Na-Seifen übergeführt, diese mit Ä. extrahiert, die wieder abgeschiedenen Säuren nach Twitchell getrennt u. ungesätt. u. gesätt. Säuren nach dem Methylesterverf. zerlegt. In den ungesätt. Säuren wurden Öl- u. Linolsäure, in den gesätt. Säuren Palmitin-, Stearin- u. Lignocerinsäure festgestellt. Eine Säurefraktion von F. 55—56%, Mol.-Gew. 270—272, könnte vielleicht Daturinsäure sein. — Aus obigem Ä.-Extrakt wurden isoliert: 1. Ein Phytosterin, Blättehen aus A. F. 122—123°; Acetat, F. 109—111°. 2. Sitosterin, Platten aus A., F. 132—133°; Acetat, F. 109—111°. 2. Sitosterin, Platten aus A., F. 58—59°. (Journ. Indian chem. Soc. 7. 221—27. Febr. 1930. Bangalore, Indian Inst. of Sc.) Lindenbaum.

\* Frederick Walter Norris, Die Natur der Pektinsubstanzen des Flachses. Vorläufige Veröffentlichung. Henderson hat (C. 1928. II. 2032) Zweifel an der von Nanji, Paton u. Ling (C. 1925. II. 394) entworfenen Ringformel für Flachspektin geäußert. Vf. unternimmt es, nachzuprüfen, wieweit die Auffassung Hendersons vom Pektin als Galaktosetetragalakturonsäure, die Arabinose als Verunreinigung enthält, mit den experimentellen Befunden im Einklang steht. Bei der Säurehydrolyse einer Anzahl Pektinsubstanzen wurde durchschnittlich 17,7% CO<sub>2</sub> gefunden. Vf. bestätigt diesen Wert für Flachs, der mit der Ringformel im Einklang steht, während Hendersons Hypothese 20,7% verlangt. Ebenso bestätigt die bei der Hydrolyse entstehende Furfurolmenge durchaus die Ringformel; daß Hendersons Wert 6% niedriger liegt als der gewöhnlich ermittelte, muß vielleicht durch eine Verunreinigung seiner Substanz mit Hemicellulose erklärt werden. Jedenfalls erklärt diese Annahme zugleich die Alkalibeständigkeit eines Methoxylrestes, den Henderson in seinem Pektin findet, u. der nach O'Dywer (C. 1928. II. 981) in den Hemicellulosen vorhanden ist. (Biochemical Journ. 23. 195—98. 1929. Birmingham, Univ.)

—, Samen von Hydnocarpus anthelmintica von Ceylon. Genannte Samen bestehen aus  $70^{\circ}/_{0}$  Schalen u.  $30^{\circ}/_{0}$  Kernen. Letztere enthalten  $7,3^{\circ}/_{0}$  W. u.  $60,1^{\circ}/_{0}$  Öl von  $[\alpha]_{D}=+47,2^{\circ}$  in Chlf. Fettsäuren:  $[\alpha]_{D}=+48,8^{\circ}$  in Chlf., E.  $37,2^{\circ}$ . Das mit PAe. extra-

hierte Öl war ein hartes, eremefarbiges, ranzig riechendes Fett. Die fraktionierte Dest. der Äthylester ergab, daß das Öl die Glyceride der Hydnocarpus- u. der Chaulmoograsäure enthält. Hydnocarpussäure, F. 60°,  $[\alpha]_D = +67,9°$ , JZ. 100,0. Chaulmoograsäure, F. 67—68°,  $[\alpha]_D = +60,7°$ , JZ. 89,3. Das Öl stimmt also mit dem von H. anthelmintica anderer Herkunft u. dem von H. wightiana überein. (Bull. Imp. Inst. London 28. 6—8. April 1930.)

Arthur Geoffrey Norman, Die chemische Konstitution der Gummiarten. I. Die Natur des Gummi arabicum und die biochemische Klassifizierung der Gummiarten. Zu den Unterss. diente durchscheinende, hellgelbliche Handelsware, die durch mehrfaches Umfällen aus W. mit A. (bis zu  $60^{\circ}/_{0}$  A.) gereinigt wurde. Die im Gummi arabicum enthaltene COOH-Gruppe gehört einer Uronsäure an, vermutlich Galakturonsäure. Spaltungsverss. ergaben ferner, daß von Zuckern nur Arabinose u. Galaktose unter den Hydrolysenprodd. vorhanden sind. Aus der CO<sub>2</sub>- u. Furfurolausbeute beim Kochen mit 12°/0 ig. HCl berechnet sich für das Gummi arabicum folgende Zus.: 12,56°/0 Uronsäureanhydrid, 26,31°/0 Anhydroarabinose 61,13°/0, Anhydrogalaktose, letztere aus der Differenz der beiden ersten Bestandteile ber., da die Best. der Galaktose als Schleimsäure wesentlich zu niedrige Werte lieferte. Ein anderes Präparat liefert abweichende Ergebnisse: 17,56% Uronsäureanhydrid, 20,52% Anhydroarabinose, 61,92% Anhydrogalaktose. Vf. nimmt daher an, daß das Gummi arabicum keine einheitliche chem. Verb. ist. — Bei der Hydrolyse mit sd. 3% ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wird zunächst u. zwar in 2 Stdn. fast vollständig die Arabiose abgespalten. Das resultierende hochmol. Spaltprod. kann durch Mischen der h. Lsg. mit A. bis zu einem Geh. von 60% A. als amorpher Nd. abgetrennt werden, während die niedrigmol. Spaltprodd. in Lsg. bleiben. Auch die Abspaltung der Uronsäure erfolgt schneller als die völlige Aufspaltung in Galaktose. Auf Grund der Hydrolysenresultate wird angenommen, daß das Gummi arabicum aus einem Kernstück einer polymeren Anhydrogalaktose u. einer Anhydrouronsäure besteht, in das durch glucosid. Bindung die Arabinoseeinheiten eingefügt sind. Das Gummi arabicum nimmt demnach eine Zwischenstellung ein zwischen den Pektinen u. den Hemicellulosen. (Biochemical Journ. 23. 524—35. 1929. Birmingham, Univ.)

Lila Sands und Rosalind Klaas, Die Zusammensetzung von Chollagummi. I. Isolierung von l-Arabinose, d-Galaktose und l-Rhamnose. Vgl. BUTLER u. CRETCHER, C. 1929. II. 298. — Chollagummi ist in A. zu 1% l.; der alkoh. Extrakt enthält keine Kohlehydrate, sondern Lipoide u. hinterläßt beim Eindampfen eine dunkelbraunrote, stark riechende M. Der in A. unl. Hauptanteil des Gummis läßt sich durch W. einigermaßen in 2 Fraktionen zerlegen; der in W. l. Anteil enthält ea. doppelt so viel Aldobionsäure als der unl., in dem fast die ganzen unhydrolysierbaren, celluloseähnlichen Bestandteile des Gummis enthalten sind. Durch stufenweise Hydrolyse wurde der Kohlehydratanteil in l-Arabinose, d-Galaktose, l-Rhamnose u. d-Galakturonsäure gespalten. Der Gummi enthielt 8,4% Asche, 11,5% Galakturonsäure, 53,2% Arabinose, 5,5% Rhamnose, 8,4% Galaktose (auf wasserfreie Substanz). — l-Arabinose, F. 155—157%. [α]<sub>D</sub> = +101,9% (p = 4). Phenylhydrazon, F. 150—151%. Arabonsäurephenylhydrazid, F. 212 bis 213%. [α]<sub>D</sub> = +15,2% (p = 1). — d-Galaktose, F. 163—165%. [α]<sub>D</sub> = 79,7% (p = 4). — l-Rhamnosehydrat, F. 92—94%. [α]<sub>D</sub> = bei p = 4: nach 5 Min. —5,1% nach 10 Min. ±0% Endwert +7,8% — d-Galakturonsäure, F. 215%. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 3441—46. Nov. 1929. Tucson, Univ. of Arizona.)

E<sub>s</sub>. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

A. Quartaroli, Über das Kupfer als ein für die Pflanzen notwendiges Element. Nach der vom Vf. beschriebenen Methode (C. 1927. II. 2696) wird der Cu- u. Mn-Geh. in einer großen Anzahl italien. Böden, in zahlreichen Pflanzen u. verschiedenen anderen Substanzen (Rinderblut, Parakautschuk, Knochenasche etc.) bestimmt. Ausführliches Tabellenmaterial im Original. In den Böden ist der Cu-Geh. im allgemeinen ganz bedeutend (10—20-mal) geringer als der Mn-Geh., in manchen Pflanzenteilen, besonders jungen, sich entwickelnden ebenso groß, oft sogar größer als der Mn-Geh. Mit zunehmendem Alter der Pflanzen fällt der Cu-Geh., während sich Mn anreichert. Die Böden besitzen ein merkliches Adsorptionsvermögen für Cu-Salze, u. aus den Adsorptionsprodd. gehen bei Verdünnung nur sehr kleine, für die Pflanzen unschädliche Cu-Mengen in Lsg. (Annali Chim. appl. 19. 467—519. Nov. 1929. Pisa, R. Ist. Tecnico.) KRÜ.

Adolf Reifenberg und Lea Frankenthal, Über den Einfluß von Phosphatlösungen verschiedener Wasserstoffionenkonzentration auf die Atmung und Keimung von Samen.

Obwohl im allgemeinen die Atmung durch Phosphate stimuliert, dagegen die Keimung verzögert wird, liegt das Optimum beider Lebensvorgänge bei derselben H-Ionenkonz. des Milieus. Auch der gleichsinnige Verlauf der Atmungs- u. Keimungskurven spricht für den engen Zusammenhang zwischen Sauerstoffaufnahme u. Keimung. Die optimale H-Ionenkonz. der Atmung u. Keimung stimmt im allgemeinen überein mit den inder Literatur vorhandenen Angaben über die optimale Bodenrk. für die betreffende Pflanze. (Biochem. Ztschr. 220. 473—86. 17/4. 1930. Jerusalem, Inst. für Bio- u. Kolloidehem. d. hebr. Univ.)

J. J. Willaman und J. H. Beaumont, Die Wirkung angesammelten Kohlendioxyds auf die Pflanzenatmung. Die Atmung von Äpfelzweigen bei 0°, von Kartoffelknollen bei 22° u. von Weizenkörnern bei 40° erfolgte, wenn man die CO<sub>2</sub> im Respirationsraum sich ansammeln ließ, unter stetiger Abnahme der CO<sub>2</sub>-Prod. mit der Zeit. Nach den ersten 30—40 Stdn. gilt die Formel: CO<sub>2</sub>/(log t = 0,566) = k. Während der ersten 30—40 Stdn. nimmt das Respirationsverhältnis nach Beginn der Aspiration der umgebenden Atmosphäre nach einer Periode der CO<sub>2</sub>-Ansammlung bald einen viel höheren Wert an als vorher, vielleicht proportional der Menge der vorher angesammelten CO<sub>2</sub>. Es bedarf vieler Stdn., bis das Verhältnis konstant wird. Eine Erklärung für die Erscheinung liegt darin, daß wir ein Gleichgewicht zwischen dem CO<sub>2</sub> in der Atmosphäre um die Gewebe u. gel. in den Geweben beobachten, u. daß der CO<sub>2</sub>-Überschuß in letzteren nach Beginn der Aspiration nur langsam entfernt wird. Nach einer anderen Erklärung erhöht die CO<sub>2</sub> die [H'] in den Geweben, bringt die Protoplasmaproteine näher zu ihrem isoclektr. Punkt u. erhöht dadurch die Permeabilität des Protoplasmas, was eine Erhöhung der CO<sub>2</sub>-Produktion zur Folge hat. In etwa sprechen hierfür auch Literaturangaben über p<sub>H</sub> des Zellsaftes u. isoclektr. Punkt der Pflanzenproteine bei Weizen eine Verdoppelung der CO<sub>2</sub>-Wrkg. erhalten. (Plant Physiol. 3. 45—59. Coll. Res. Paper Divis. agr. Biochemistry Univ. Minnesota 3. Nr. 330. 1928.) Groszfeld.

H. Belval, Die Umwandlung der Glucide im Bananenbaum: Bildung der Stärke in den Früchten. Zuckerbestst. in den verschiedenen Pflanzenteilen führten zu folgenden Feststellungen: Die Blattspreiten enthalten immer ein Gemisch von reduzierenden Zuckern u. Rohrzucker. Letzterer ist im Überschuß, ersterer wahrscheinlich ident. mit Invertzucker. Die Blattnervatur enthält die gleichen Zucker, jedoch stets weniger Sacharosc. Im Blattstiel vermindert sich der Rohrzucker noch mehr, so daß auf der Basis des Fruchtstandes hauptsächlich ein Gemisch von Glucose u. Fructose mit wenig Rohrzucker anlangt. In den von der Basis aus entspringenden Fruchtstielen findet keine weitere Veränderung statt, höchstens daß von unten nach oben bisweilen eine geringe Zunahme von Rohrzucker erfolgt. Stärke fehlt vollständig. In der Frucht ist der Stärkegeh. schon bald nach der Befruchtung beträchtlich, der Zuckergeh. sehr gering. Während der Entw. erfährt die Stärke eine geringe Zunahme, indes sich der I. Zucker nicht merklich verändert. Letzterer besteht hauptsächlich aus Saccharose. (Compt. rend. Aèad. Sciences 190. 886—88. 7/4. 1930.)

Guggenheim.

Ludwig Kroeber, Ein Beitrag zur Kenntnis der Verteilung der Saponine in der Pflanze während verschiedener Reifestadien. Bei Saponaria steigt der Saponingeh. in der Reihenfolge Blätter, Wurzeln, Blüten. Er nimmt mit der Entw. der Pflanze zu. Doch enthält die Augustwurzel doppelt so viel Saponin wie die Novemberwurzel. Durch rasches Trocknen bei 55° erhält man eine gehaltreichero Droge als durch Trocknen bei Zimmertemp. — Die Komposite Solidago serotina ist eine Saponinpflanze von ungewöhnlich hohem hämolyt. Titer. Den höchsten Geh. weisen die Blätter auf. Die Schwankungen im Verlauf des Jahres werden verfolgt. (Heil-Gewürz-Pflanzen 12. 131—37. 12/3. 1930. München.)

I. Szolnoki, Radioaktivität, Lichtelektrizität und Kaliwirkung. Vf. bespricht Arbeiten von Stoklasa, Jakob u. a. über Einfluß von radioakt. u. photoelektr. Eigg. des Kaliums auf den Assimilationsprozeß. (Ernährung d. Pflanze 26. 177—80. 15/4. 1930. Budapest.)

Heinrich.

Stephan Lovrekovich, Ein praktisches Verfahren zur Herstellung zuckerhaltiger Nährböden zum Nachweis von Gas- und Säurebildung. Die DURHAM-Methode wird abgeändert: Durch Verwendung sehr kleiner Röhrchen zwecks Materialersparnis, durch Sterilisieren mittels BERKEFELD-Kerzen zur Vermeidung der Hydrolyse, durch Zusatz von Andrade-Indicator (mit NaOH entfärbtes Säurefuchsin) zum Nachweis der Säurebldg. u. durch Füllen der Röhrchen nach vorhergehendem Evakuieren.

(Ztrbl. Bakter., Parasitenk. I. Abt. 115. 481—83. 20/2. 1930. Kgl. Ungar. Staatl. Hygien. Inst.) ENGEL.

Lajos v. Kreybig, Die Rolle der Mikroorganismen im Boden und bei der Düngung. Allgemeine Betrachtungen. — Die Gärung des getrennten oder vereinten Stalldüngers bzw. des Rohstrohes richtet sich nach dem C: N-Verhältnis. (Mezögazdasági-Kutatások 2. 571—74. Dez. 1929.)

SAILER.

2. 571—74. Dez. 1929.)

Traugott Wohlfeil, Beiträge zur Erforschung des oxybiotischen Gasstoffwechsels der Bakterien. I. Mitt. Über die Abhängigkeit der Atmung des Colibacillus von einigen physikalisch-chemischen und biologischen l'aktoren. Die Verss. des Vf. ergeben, daß die Atmung von Bacterium coli zwischen 6,5 u. 8,0 wenig ph-empfindlich ist. Jüngere in NaCl abgeschwemmte Kulturen zeigen stärkere Atmung als ältere. Der jüngere u. kürzere Bazillus hat auch eine relativ größere O-Adsorptionsoberfläche als der ältere u. längere. Der Temp.-Koeflizient nimmt mit steigender Temp. u. mit dem Alter der Kultur ab. Vf. nimmt an, daß der einleitende Prozeß der Eiweißverdauung durch Bakterien eine Adsorption ist, der sich die Fermenttätigkeit anschließt. (Ztrbl. Bakter., Parasitenk, I. Abt. 115. 413—26. 20/2. 1930. Bonn, Univ. Hygien. Inst.)

Alexander Komis, Über die Vermehrung der toxinogenen Eigenschaften der Bazillen und ihrer Toxine mittels schwacher Gärung. Die Toxine wie die entwickelten Bazillen wurden in geeigneter Nährlsg. bei ca. 37° mit Hefe beimpft, so daß schwache Gärung eintrat. Hierdurch wurde bei Dysenteriebazillen Typus Shiga, bei Typhus- u. Paratyphus-B-Bazillen, Staphylococcus aureus, Loefflerschem Diphtheriebazillus, Bazillus Nicolaier, beim Diphtherietoxin, beim Kikinotoxin die Toxizität erhöht. Es ist durch die schwache Gärung möglich, resistentere u. stärkere Bazillenformen zu erzielen. (Ztrbl. Bakter., Parasitenk. I. Abt. 115. 454—57. 20/2. 1930. Athen, Griech.

Inst. Pasteur u. Sanatorium "Sotiria").

Harold Hibbert, Einwirkung von Bakterien und Enzymen auf Kohlenhydrate und

Harold Hibbert, Einwirkung von Bakterien und Enzymen auf Kohlenhydrate und ihre Beziehung zur Pflanzensynthese. Es ist schon lange bekannt, daß B. mesenterieus Rohrzucker in Lävanose ("Gummi-Lävan") umwandelt, u. es wurde jetzt gefunden, daß auch das aus dem Bacillus isolierte Ferment dieselbe Wrkg. hat. Durch Methylieren, Acetylieren u. Hydrolyseverss. wurde Lävanose als eine polymerisierte Form einer Anhydrofructose festgestellt, die sich von γ-Fructose ableitet u. dem Inulin nahe verwandt ist. Vollständige Methylierung von Lävanose liefert krystalline Trimethylγ-fructose. B. mesenterieus u. sein Enzym wirken spezif. u. zwar nur auf Zueker, die die γ-Form der Fructose enthalten, so liefert Raffinose dasselbe Prod. wie Rohrzucker. B. xylinum wirkt auf Glucose, Mannose, Galaktose, Maltose, Saccharose, Fructose, Lävanose usw. unter Häutchenbldg. u. Überführung des Kohlenhydrats in ein Polysaccharid. Er scheint Glucose direkt in Cellulose überzuführen. Unangegriffen blieb nur Lactose. (Seience 71. 419. 18/4. 1930. Mc Gill Univ., Pulp and Paper Res. Inst.) Behre. Wil S. Butkewitsch und M. W. Fedorow, Über die Umwandlung der Essigsäure

Wl. S. Butkewitsch und M. W. Fedorow, Über die Umwandlung der Essigsäure durch Mucor stolonifer in Bernstein- und Fumarsäure und das Verfahren zur Trennung und quantitativen Bestimmung dieser Säuren. Die Pilzdecken von Mucor stolonifer (gezüchtet in Nährlsg. mit Invertzucker + Pepton) wurden in 125 ccm Kulturlsg. mit 0,2% KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, 0,3% NaCl, 0,01% MgSO<sub>4</sub>, 10 g CaCO<sub>3</sub> u. 5 g Bernsteinsäure, resp. Äpfelsäure, Weinsäure, Milchsäure, Essigsäure u. Glycerin auf ihre Fähigkeit geprüft, Fumarsäure zu bilden. Nur bei Essigsäure- bzw. Glycerinzusatz fielen die Verss. positiv aus. Bei den Essigsäurckulturen entstand neben Fumarsäure Bernsteinsäure. Durch Umkrystallisieren waren sie nicht zu trennen, wohl aber durch eine Sublimation bei 220%. Am besten bewährte sich folgende Methode: Das Säurengemenge wird mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> angesäuert u. unter Erhitzen mit KMnO<sub>4</sub>-Lsg. titriert, wodurch Fumarsäure zerstört wird, Bernsteinsäure unverändert bleibt. Die Rk. stimmt ganz gut mit folgender Gleichung überein:

 $C_4H_4O_4 + 2 \text{ KMnO}_4 + 3 H_2SO_4 = 3 \text{ CO}_2 + \text{HCOOH} + 4 H_2O + K_2SO_4 + 2 \text{ MnSO}_4$ .  $m/30 \text{ KMnO}_4$ -Lsg. wurde zu den Titrationen benutzt, u. zwar so lange titriert, bis die Färbung  $^{1}/_2$  Min. anhielt. Die entstehende Ameisensäure wird vom Permanganat erst in 2-3 Min. oxydiert, verursacht also bei dieser Versuchsanordnung keine Abweichungen. — Bei den Verss. mit Essigsäure ontstand wesentlich mehr Bernsteinsäure (80–90%) als Fumarsäure (10%). (Biochem. Ztschr. 207. 302–18. 1929. Moskau, Timirjazeff-Forschungsinst.)

P. Eliasberg, Wasserstoff und die Buttersäuregärung. Die Buttersäuregärung durch Clostridium Pasteurianum wurde durch komprimierten Wasserstoff (ca. 100 at) experimentell in der Richtung der Bldg. von Butylalkohol (I) (an Stelle von Butter-

säure) verschoben. Die Ausbeute an I im Vergleich zu den Kontrollansätzen wurde auf das 7-8-fache erhöht. Da gleichzeitig mit dem Steigen der Menge von I der Gesamtgeh. der flüchtigen Säuren, besonders der Buttersäure, sank, war die relative Ausbeute an I auf das 15—20-fache erhöht. — Bei gealterten Kulturen von Clostridium Pasteurianum, die normalerweise stets bedeutende Mengen I, Aceton u. nur wenig Buttersäure bilden, wird die Ausbeute an I durch komprimierten Wasserstoff häufig fast gar nicht erhöht. In diesem Falle wird die Bldg. von Aceton zurückgedrängt u. der Zuckerumsatz verliert vollständig den Charakter der Buttersäuregärung, indem in dem Gemisch der flüchtigen Säuren nun an erste Stelle die Essigsäure tritt, es folgt Ameisensäure (bis 37%) der Gesamtmenge der flüchtigen Säuren) u. erst an dritter Stelle die Buttersäure. Thre Menge beträgt oft nur 15% der Gesamtmenge der flüchtigen Säuren. Während bei gealterten Kulturen das n. Verhältnis von Buttersäure zu Essigsäure 1,5:1 ist, wird es unter Wasserstoffdruck 1:4. — Sowohl junge wie gealterte Bakterien bilden in komprimiertem Wasserstoff fast kein Aceton u. sammeln Ameisensäure u. Milchsäure an. — Nascierender u. katalyt. aktivierter Wasserstoff ohne Druck vermochte die Verschiebung der Buttersäuregärung in Richtung der Butylalkoholgärung nicht zu bewirken. — Der Mechanismus der Reaktionsbeeinflussung durch komprimierten Wasserstoff ist noch ungeklärt. (Biochem. Ztschr. 220. 259-77. 17/4. 1930. Leningrad, U. d. S. S. R., Labor. für Biochem. u. Pflanzenphysiol. der Akademie d. Wiss.)

F. Holweck und A. Lacassagne, Wirkung von weichen Röntgenstrahlen (K des Eisens) auf Hefen. Hefe wurde monochromat, mit Röntgenstrahlen von 1,93 Å (K des Eisens) bestrahlt. Durch die Bestrahlung wurde zunächst die Teilung der Zellen verzögert. Die mit Bestrahlung gebildeten Tochterzellen waren nicht mehr fähig, sich zu teilen. (Compt. rend. Soc. Biol. 103. 60—62. 18/1. 1930. Paris, Radium Inst. d. Univ.)

KREBS.

#### E4. Tierchemie.

E. Glimm, Weitere Untersuchungen zum Jodproblem. Nach Verss. von J. Isenbruch u. St. Halasa. Der Jodgeh. der Lebensmittel im Danziger Gebiet ist relativ hoch u. übertrifft die von v. Fellenberg für die Schweiz angegebenen Werte bei weitem. Die äußeren Schichten des Getreidekornes sind jodreicher als die inneren; die Mehle sind daher jodärmer als die Kleien. Der mittlere Jodgeh. von 42 Schilddrüsen erwachsener Personen der Danziger Gegend wurde zu 10,4 mg ermittelt. (Biochem. Ztschr. 219. 148—54. 7/3. 1930. Danzig, Techn. Hochsch.)

F. Kok und W. Bergmann, Über den Gehalt der Eileitermuskulatur (vom Schwein) an anorganischen Bestandteilen und über dessen physiologische Schwankungen. In chem. Analysen an Eileitern von Schweinen wurde das Verhältnis von Trockensubstanz zu Wassergeh, festgestellt u. der Geh. an Asche, sowie an K, Na, Ca, Mg, P, S, Cl u. N zu den verschiedenen Zeiten des ovariellen Cyclus quantitativ bestimmt. Glatte u. quergestreifte Muskulatur unterscheiden sich sehr wesentlich in ihrer anorgan. Zus., große Verschiedenheiten bestehen aber auch zwischen der Muskulatur des Eileiters u. der anderer glattmuskeliger Organe desselben Tieres. Im Verlauf einer Brunstperiode bestehen Schwankungen im Mineralgeh. des Tubenmuskels. Nicht nur die Gesamtasche ändert sich quantitativ, sondern es lassen sich auffallende, recht erhebliche Verschiebungen der einzelnen Mineralien untereinander nachweisen. Eine Erklärung hierfür im Zusammenhang mit dem Vorgang der Eireife kann noch nicht gegeben werden. (Biochem. Ztschr. 213. 424—38. 8/10. 1929. Halle, Univ.-Frauenklin.)

B. Bleyer und F. Fischler, Die biologische Wichtigkeit organischer Phosphorverbindungen. Übersichtsreferat. (Med. Welt 3. 1465—66. 12/10. 1929. München, Dtsch. Forschungsanst. f. Lebensmittelchem.)

Pius Müller, Über die ungesättigten Feitsäuren menschlicher Lebern. I. Mitt. Vf. extrahierte aus menschlichen Lebern die Fette u. bestimmte nach deren Verseifung die Jodzahl. Dabei ergab sich, daß mit steigendem Fettgeh. der Lebern die Jodzahl sank u. sich der Jodzahl der Depotfettsäuren näherte. Zur Isolierung ungesätt. Fettsäuren wurden die ungesätt. von den gesätt. Fettsäuren mittels der Bleisalz-Benzolmethode von Farsteiner abgetrennt, die ungesätt. Fettsäuren wurden durch Destder Methylester im Vakuum fraktioniert. Ferner wurden die Bromierung dieser Esterfraktionen u. die Eigg. der bromierten Prodd. untersucht. Eine Fraktionierung der ungesätt. Säuren über die Säurehydrazide gelang nicht. Es gelang unter den ungesätt. Säuren neben Ölsäure mit Sicherheit Arachidonsäure nachzuweisen. (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 147: 219—34. Jan. 1930. Heidelberg, Med. Klin.)

Pius Müller, Über die ungesättigten Fettsäuren menschlicher Lebern. II. Mitt. (I. vgl. vorst. Ref.) Nach weiteren Verss. über die Isolierung ungesätt. Fettsäuren aus menschlichen Lebern durch Verseifung des Fettes, Extraktion der Fettsäuren, deren Bromierung, Fraktionierung der Bromprodd. durch verschiedene Lösungsmm. ließ sich neben Oleinsäure u. Arachidonsäure das Vorhandensein einer dreifach ungesätt. Fettsäure mit 16 C-Atomen wahrscheinlich machen. (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 147. 235—39. Jan. 1930. Heidelberg, Med. Klin.)

Pius Müller, Über die ungesättigten Fettsäuren menschlicher Lebern. III. Mitt. (II. vgl. vorst. Ref.) Die Best. des Gch. menschlicher Lebern an hoch ungesätt. Fettsäuren (Octobromiden) ergab, daß sich dieser zum Fettgeh. der Lebern umgekehrt proportional verhielt, daß er aber, auf frische Lebersubstanz bezogen, ungefähr konstant war. Es findet also bei patholog. Leberverfettung keine Zunahme an hoch ungesätt Fettsäuren statt. Diese hoch ungesätt. Fettsäuren werden im wesentlichen als Arachidonsäure angesehen. (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 147. 240—44. Jan. 1930. Heidelberg, Med. Klin.)

E, Tierphysiologie.

P.-M. Re, Aminosäurengehalt im Blut und in Geweben nach intravenöser Injektion von Glykokoll. Die Schwankungen im Aminosäure-N-Geh. nach Glykokollinjektion sind im wesentlichen abhängig von der injizierten Menge. Bei genügend großer Injektionsdosis kann in der Leber bis zu 18-mal, in der Muskulatur bis zu 15-mal, in der Niere bis zu 13-mal usw. mehr gefunden werden als in der Norm. (Compt. rend. Soc. Biol. 102. 875—76. 13/12. 1929. Buenos-Aires, Physiol. Inst. d. med. Fak.) Opp.

Erwin Bechner, Über Steigerungen des Blutwertes von Phenol und Phenolderivaten und über das Auftreten von freiem Phenol im Blute bei Lebercirrhose. Bei manchen Lebercirrhosen konnte mäßige Zunahme der Blutphenole u. besonders das Auftreten von freiem Phenol im Blut nachgewiesen werden. Es dürften demnach bei der Lebercirrhose Störungen in der Entgiftung der Darmgifte vorliegen. Therapeut. werden neben Insulin u. Dextrose Leberpräparate empfohlen. (Münch. med. Wehschr. 77. 751—52. 2/5. 1930. Frankfurt a. M., Univ.)

E. A. Molinelli und M. Royer, Urobilin und Bilirubin im Blut und Urin bei Leprösen. Urobilin wird im Blut Lepröser nicht u. im Urin in n. Mengen gefunden. Bilirubin ist ebenfalls im Blut — einen ganz schweren Krankheitsfall ausgenommen — nicht vermehrt. (Compt. rend. Soc. Biol. 102. 873. 13/12. 1929. Buenos Aires, Inst. f. Infektionskrankheiten.)

F. S. Robscheit-Robbins, Die Regeneration von Hämoglobin und Erythrocyten. Vf. gibt einen eingehenden Bericht über den Stand der Kenntnisse über die einzelnen Faktoren, die auf die Regeneration von Hämoglobin u. Erythrocyten einwirken. So werden die Ergebnisse der wichtigeren Arbeiten über den Einfluß von hämorrhag. u. hämolyt. Anämie, von Licht, Dunkelheit, ultravioletter Bestrahlung, von Höhen. klima, von Katabolismus u. Erhaltung des Hämoglobins, von Eisen, Arsenik, Germaniumdioxyd, Cu, Mn, Zn, Al, von verschiedener Diät, von Milchprodd., Gemüsen, Früchten, von Fisch u. Fischleber, von Fleisch u. Fleischprodd., von Gehirn u. Pankreas, frischer Milz, von Leberfraktionen auf die Regeneration ausführlich besprochen. (Physiol. Rev. 9. 666—709. Okt. 1929. Rochester, New York, Univ.) MAHN.

Edgar V. Allen und Irvine H. Page, Die erythrolytische Komponente des Phenylhydrazin-Hydrochlorids. Vff. verabreichten Hunden subcutan oder durch eine Magenröhre: Hydrazinsulfat, Semicarbazid, Diphenylhydrazin u. Azobenzol. Hydrazin u. Semicarbazid wirkten nur unbedeutend auf das Blut ein, während Azobenzol u. vor allem Diphenylhydrazin auf die Erythrocyten sehr wirksam waren. Aus diesen Ergebnissen schließen die Vff., daß die erythrolyt. Wrkg. des Phenylhydrazins durch die Phenylkomponente verursacht wird. (Arch. cxp. Pathol. Pharmakol. 147. 211 bis 218. Jan. 1930. München, Chem. Abt. d. Dtsch. Forschungsanst. f. Psychiatrie [K.-W.-I.].)

L. Binet und R. Fabre, Verteilung des Chinins zwischen den roten Blutkörperchen und dem Blutplasma. Inhaltlich ident. mit der C. 1930. I. 2267 referierten Arbeit. (Journ. Pharmac. Chim. [8] 11. 55—58. 16/1. 1930.)

HERTER.

Kshitish Chandra Sen, Amaresh Chandra Roy und Narendra Nath Mitra, Der Einfluß von Alkali auf die Oleat- und Taurocholathämolyse. Vff. hatten früher (C. 1929. I. 2438) gezeigt, daß die Oleathämolyse durch Alkali beeinflußt wird. Sie haben diese Beobachtung verfolgt u. gefunden, daß der Einfluß eine Funktion der Temp. ist;

bei 24° sind kleine Mengen Alkali fast regelmäßig ohne Einfluß auf die Oleathämolyse, deutlich wird der Einfluß aber bei 32°. Die Einw. hängt dabei von der Oleatkonz. ab. Bei niedriger Konz. wird die hämolyt. Wrkg. des Oleats durch Alkali gehemmt, bei höherer Konz. gefördert. Bei konstantem Alkaligeh. kann man daher umgekehrt ein Abnehmen oder Wachsen der Wrkg. des Oleats beobachten. Außerdem aber ist es wesentlich, ob man das Alkali zusammen mit dem Hämolytikum zusetzt, oder nach ihm. Aus den angeführten Tabellen geht hervor, daß die Hämolyse um so schneller eintritt, je später man das Alkali zufügt; z. B. während sie nach ½ Min. 85 Min. braucht, ist sie bereits in 3 Min. vollendet, wenn man das Alkali 2 Min. nach dem Oleat einträgt. Ähnliches gilt für die Taurocholathämolyse. Alkali u. Serum verhalten sich bei der Oleathämolyse ganz analog. Die von Sachs (C. 1908. H. 1271) beobachtete Hämolysenbeeinflussung durch Serum muß wohl dahin gedeutet werden, daß sie durch den Alkaligeh. des Serums hervorgerufen war. (Journ. Indian chem. Soc. 6. 489—94. 31/8. 1929. Allahabad, Univ. u. Ostind. Eisenbahnlab.)

Heinrich Lampert, Die Bestimmung der Blutgerinnungszeit. Vf. beschreibt eine völlig alkalifreie, wenig benetzbare durchsichtige Substanz. von ihm "Athrombit" genannt, die die Blutgerinnung stark verzögert u. sich gleichzeitig zur Herstellung von Instrumenten eignet. Dieses Athrombit wird an Stelle von Glas für eine Methode zur Best. der Blutgerinnungszeit benutzt. Trotzdem die Best. bei der physiolog. Temp. von 37° vorgenommen wird, beträgt die Gerinnungszeit des n. Blutes etwa 20—25 Min. Bzgl. Einzelheiten der Methode vgl. Original. (Münch. med. Wehschr. 77. 586—88. 4/4. 1930. Königsberg, Univ.)

Henry N. Harkins und William D. Harkins, Die Oberflächenspannung des Blutserums und die Bestimmung der Oberflächenspannung biologischer Flüssigkeiten. Mit Hilfe eines neuen auf die Tropfengewichtsmethode gegründeten Apparates wurde die Oberflächenspannung des Serums zu 52 Dyn pro em bei 20° u. zu 48 Dyn bei 37° bestimmt. (Journ. clin. Investigation 7. 263—81. 1929. Chicago, Departm. of Chem., Univ.)

L. A. Silber, Über die Thermostabilität des Alexins. Zusatz von Saccharose zu alexinhaltigem Scrum erhöht bei bestimmtem Verhältnis (1:1) die Hitzestabilität (56°) erheblich. Dies beruht auf der Eig. der Saccharose, den physiko-chem. Zustand der Eiweißkörper zu stabilisieren. Hohe Konzz. von Saccharose haben diese Wrkg. nicht, ebenso wenig schwächere. (Ztschr. Immunitätsforsch. exp. Therapie 65. 285—87. 26/2. 1930. Moskau, Mikrobiol. Inst.)

SCHNITZER.

Elizabeth Maltaner, Kommt die sensibilisierende Wirkung des Cholesterins auf das bei der Komplementbindungsreaktion für Syphilis benutzte Antigen dem verunreinigenden Sterin, Ergosterin, zu? Schr kleine Mengen Ergosterin besitzen keine sensibilisierende Wrkg. bei der Komplementbindungsrk. Dagegen hat Cholesterin auch nach Reinigung (Dibromidmethode) u. Entfernung von Sterinresten noch die n. sensibilisierende Eig. Bestrahlung mit ultraviolettem Licht steigert weder beim gereinigten Cholesterin noch beim Ergosterin die sensibilisierende Wrkg. (Journ. Immunology 18. 11—16. Jan. 1929. Albany, Dep. of health.) Schnitzer.

William Ogilvy Kermack und Walter Thomas Spragg, Kolloide Eigenschaften des Wassermannantigens. II. (I. vgl. C. 1925. I. 1095.) Die Verss. werden in der Haupt-

William Ogilvy Kermack und Walter Thomas Spragg, Kolloide Eigenschaften des Wassermannantigens. II. (I. vgl. C. 1925. I. 1095.) Die Verss. werden in der Hauptsache mit einem trüben Antigen von stärkerer Teilehengröße angestellt. Es zeigte sieh, daß man mit CaCl<sub>2</sub>, aber auch mit anderen 2-wertigen Kationen, Fällungen hervorrusen kann, die aber nur in einer Zone niederer mol. Konz. austreten u. bei stärkeren Konzz. fehlen. Einwertige Kationen zeigen solches Verh. nicht, sondern geben auch in starken Konzz. nur inkomplette Fällung. Das OH-Ion verhält sich wie ein zweiwertiges Kation. Mischungen 1- u. 2-wertiger Kationen verhindern die Präzipitation. Die Antigene haben eine Wrkg. als Schutzkolloide auf die Goldsolrk. Hier wirkt ein klares Antigen von höherem Dispersitätsgrad stärker. Auch auf andere Sole (Mastix, Cholesterin, Benzoeharz) erstreckt sich die Wirksamkeit des Antigens. Leeithinsole zeigen andeutungsweise das gleiche Verh. wie das Wassermannantigen. (Biochemical Journ. 23. 959—74. 1929. Edinburgh, Royal College.)

J. Loiseleur und Ach. Urbain, Über die Antigeneigenschaften des Kollagens und ihre Veränderungen unter Einwirkung von Radiumennanation. (Vgl. LOISELEUR, C. 1930. I. 2066.) Kollagen aus Rattenschwanzsehnen, durch verd. Essigsäure in Lsg. gebracht, zeigte bei Verss. an Kaninchen gewisse Antigeneige, die durch Einw. von Ra-Emanation oder durch Erhitzen geschwächt wurden. (Compt. rend. Soc. Biol. 103. 776—78. 14/3. 1930. Inst. Pasteur et Inst. du rhadium.)

Arthur Wormall, Immunospezifität chemisch geünderter Proteine. Im Präcipitationsvers. wurden durch Jodierung, Bromierung, Nitrierung veränderte Serumeiweißkörper gegen die homologen u. heterologen Antisera ausgewertet u. mit dem nativen Eiweiß u. dessen Antiserum verglichen. Es zeigte sich, daß durch die chem. Eingriffe die Artspezifität bis auf geringe Reste verschwindet u. eine neue chem. Spezifität nachweisbar wird. Die bromierten Antigene waren den jodierten weitgehend ähnlich. Trägerin dieser neuen Spezifität scheint die 3,5-Dihalogentyrosingruppe zu sein. Bei den nitrierten Antigenen wurde außer der Behandlung mit HNO3 ("Xantoprotein") die mit Tetranitromethan ("Nitroprotein") bei neutraler oder leicht alkal. Rk. angewandt. Derartige Antigene verhalten sich wie die Xantoproteine u. auch wie die diazotierten Proteine, d. h. sie besitzen auch eine deutliche Chemospezifität, die weder auf n. noch auf halogeniertes Antigen übergreift. Es handelt sieh wohl um eine gemeinsame Gruppierung im Sinne einer chinoiden Struktur. (Journ. exp. Med. 51. 295—317. 1/2. 1930. New York, Rockefellerinst.)

F.-V. v. Hahn, Kolloidchemische Harnuntersuchungen. VII. Mitt. Die Oberflächenaktivität des Harns in Abhängigkeit von körperlicher Anstrengung und seelischer Aufregung. (VI. vgl. C. 1928. II. 2046.) (Biochem. Ztschr. 215. 106—14. 29/10. 1929. Hamburg, Kolloidbiolog. Station am Eppendorfer Krankenhaus.)

Erwin Risak, Über das Vorkommen von Leucin und Tyrosin im Harn. Reichliches Vork. von Leucin u. Tyrosin im Harn berechtigt zu der Annahme, daß sich im Körper schwere Veränderungen im Sinne von autolyt. Zerfallsprozessen abspielen. (Med. Klinik 26. 666—68. 2/5. 1930. Wien, Univ.)

Toshinori Iseki, Über das Verhalten der anorganischen Bestandteile bei der Bebrütung des Hühnereis. Unterss. über den Geh. an K, Na, Ca, Mg, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, SO<sub>3</sub>, Cl u. SiO<sub>2</sub> in verschiedenen Teilen der Eier. In späteren Entw.-Stadien Zunahme des Ca im Embryo u. Abnahme in der Schale. Alkalichloride u. -sulfate wandern vom 7. Bebrütungstage vom Eierklar in den Dotter. (Ztschr. physiol. Chem. 188. 189—92. 7/4. 1930. Nagasaki, Med. Akad. physiol.-chem. Inst.)

OPPENHEIMER.

Malcolm Dixon und Kenneth Alan Caldwell Elliott, Die Wirkung von Cyanid auf die Atmung tierischer Gewebe. Die Unters. wendet sich gegen die Ausführungen von O. WARBURG (nach denen die Zellatmung ausschließlich eine Rk. des Atmungsferments mit molekularem O2 ist), da gefunden wird, daß die Atmung der tier. Zellen durch KCN nicht vollständ dig hemmbar ist. — Gemessen wurde die Atmung der Gewebe (Niere, Leber, Muskel, Pankreas, Thymus, Milz u. Gehirn verschiedener Tiere, ferner Hefe) ohne u. mit  $^{1}/_{3000}$ -mol.,  $^{1}/_{300}$ - u. gelegentlich  $^{1}/_{3}$ -mol. KCN. Im allgemeinen ist mit  $^{1}/_{1000}$ -mol. KCN die maximale Hemmung der Atmung zu erreichen, die bei den Geweben zwischen 40-90% der unvergifteten Atmung, im Mittel etwa 60% beträgt. Nur bei Hefe ist die Hemmung mit KCN eine fast vollständige, während die Atmung der Milz durch 1/1000-mol. KCN noch nicht beeinflußt wird. Hieraus wird gefolgert, daß, da  $^2$ /3 der Atmung cyanidvergiftbar,  $^1$ /3 dagegen cyanidbeständig ist, die Atmung der Gewebe also höchstens nur zu  $^2$ /3 durch das WARBURGsche Atmungsferment gedeckt wird, während mindestens das restliche Drittel der Atmung aus anderen Systemen bestehen muß, z. B. aus dem Xanthinoxydasesystem von DIXON u. THURLOW. — In geringen Konzz. beschleunigt Pyrophosphat etwas die Atmung der Leber, hemmt sie in größeren Konzz. zu 30 bis 70%, die Hemmung durch Pyrophosphat ist hier geringer als durch KCN, während sie beim Muskel größer ist. Die Atmung der Hefe wird nicht beeinflußt, da das Pyrophosphat wahrscheinlich nicht durch die Zellmembran zu dringen vermag. Da nach KEILIN Pyrophosphat auf das Atmungsferment nicht einwirkt, muß die Hemmung der Atmung in der Wrkg, auf andere Substanzen beruhen. So vermag Pyrophosphat die Methylenblaureduktion des Succinooxydasesystems, das durch KCN nicht beeinflußt wird, zu hemmen, während es auf das Xanthinoxydasesystem nicht einwirkt. Die Wrkgg. von Cyanid u. Pyrophosphat auf die Atmung sind reversibel. (Biochemical Journ. 23. 812—30. 1929. Cambridge, Biochem. Lab.)

Tiemann them die Fragening des Atmusestrums durch Sulze miedriner Fettenuren.

Tiemann, Über die Errgeung des Atemzentrums durch Salze niedriger Fettsäuren (insbesondere Ketonkörper). Die Na-Salze der n-Buttersäure u. β-Oxybuttersäure haben am n. u. am mit Morphium vergifteten Tier eine intensiv erregende Wrkg. auf das Atemzentrum; sie rufen eine langsame, tiefe Atmung hervor, die weitgehende Ähnlichkeit mit der großen Kussmaulschen Atmung beim Diabetes mellitus besitzt. Die Na-Salze von Acetessigsäure, Isobuttersäure u. Propionsäure sind unwirksam. (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 148. 102—10. Jan. 1930. Kiel, Med. Klin.) Wadehn.

XII. 2.

Arthur Scheunert und Hans Bischoff, Über den Nährwert reiner Fleischkost, hergestellt aus rohem, gekochtem und autoklaviertem Muskelfleisch bei Ratten. In über 200 Tagen währenden Fütterungsverss. an zunächst jungen wachsenden weißen Ratten wurde die Wrkg. einer im wesentlichen aus Muskelfleisch bestehenden Kost geprüft. Diese Kost wurde durch Mineralsalze u. Vitamine ergānzt u. das in ihr enthaltene Fleisch roh,  $1\frac{1}{2}$  Stdn. gekocht, 1 Stde. bei 1 at autoklaviert u. 1 Stde. bei 4 at autoklaviert verabreicht. Weitere Gruppen erhielten dieselbe Kost mit einem Caseinzusatz. Es zeigten sich keinerlei entscheidende Unterschiede zwischen rohem u. gekochtem Fleisch u. ebensowenig vermochte die Caseinzugabe den Erfolg zu erhöhen. Eine vollwertige Ergänzung des Muskelfleisches durch die Mineralstoff- u. Vitaminzugabe wurde nicht erzielt. Die Verss. zeigen mit Deutlichkeit, daß eine Schädigung des Fleisches bei der haushaltsüblichen Erhitzung unter den gewählten Versuchsbedingungen nicht festgestellt werden konnte. (Biochem. Ztschr. 219. 186—97. 7/3. 1930. Leipzig, Univ.)

A. J. Hermano, Die Vitamingehalte von Nahrungsmitteln der Philippinen. I. Vitamine A und B in Basella rubra, Capsicum frutescens und Vigna sinensis. Der A.-Auszug von rohem Reisbrand besitzt Antisterilitätseigg.: Vitamin E. Libato (Basella) enthält die Vitamine A u. B, besonders reichlich in den Blättern, ebenfalls Sitao (Vigna), aber in geringerer Menge. (Philippine Journ. Science 41. 387-401. April 1930. Manila, Bureau of Science.) GROSZFELD.

H. Penau, Betrachtungen über die Vitamine. Übersichtsbericht. Vortrag, gehalten vor der Pariser pharmazeutischen Gesellschaft am 4. Dezember 1929. (Journ. Pharmac. SCHWAIBOLD. Chim. [8] 11. 108—34. 1/2. 1930.)

Bruno Bardach, Über Vitamine und deren Anwendung. Abhandlung über die Gruppierung der Vitamine nach ihrer spezif. Wrkg. auf den menschlichen Organismus u. über ihr physikal. Verh., über den Nachweis u. die Best., sowie die Darst. der Vitamine u. ihre Verwendung. (Chem.-Ztg. 54. 289—91. 12/4. 1930. Wien.) JUNG. F. v. Hahn, Vitamintherapie. Klin. Bericht. (Med. Welt 4. 664—67. 10/5. 1930.

Hamburg, Eppendorfer Krankenh.)

W. Pfannenstiel und B. Scharlau, Die Wirkung gesteigerter Zufuhr von Vitaminen bzw. Vitaminkombinationen auf experimentelle Infektionen (Lungentuberkulose, Staphylomykose der Haut). Verss. an tuberkuloseinfizierten u. an intracutan mit Staphylokokken infizierten Kaninchen ergaben, daß beide Infektionen durch gleichzeitige Verabreichung kleiner Dosen bestrahlten Ergosterins u. reichlicher Menge Trockenhefe therapeut. beeinflußt werden können. Dieser Heileffekt wird durch spezif. Abwehrrkk. bedeutend verstärkt. Während Vitamin D, sowie auch Ca, entzündungswidrig wirken, vermögen Vitamine A u. B die Heilprozesse im infizierten Organismus zu beschleunigen. (Münch. med. Wehschr. 77. 619—22. 11/4. 1930. Münster, Ilniv.)

Adolf Bickel, Zur Kohlenstoffbilanz bei der Avitaminose. Vf. zeigt am Beispiel der Avitaminose die Bedeutung der Harnquotientsteigerung u. ihre Beziehung zu den inneren Oxydationsprozessen im Körper. Er erbrachte den Nachweis, daß es vor allem qualitative Oxydationsänderungen in der Richtung einer qualitativ mangelhaften unvollständigen Verbrennung des zu oxydierenden Materials u. zwar in 1. Linie der Kohlenhydrate sind, die diese Erhöhung des Harn-C-Quotienten bewirken. (Med. Welt 4. 658—60. 10/5. 1930. Berlin, Univ.) FRANK.

Jack Cecil Drummond und Leslie Charles Baker, Weitere Studien über die chemische Natur des Vitamin A. (Vgl. C. 1926. I. 2808.) Vff. unternehmen vergleichende Studien an Lebertranen verschiedener Herkunft, um zu ermitteln, ob sich Beziehungen zwischen Vitamingeh. u. chem. Charakteristiken erhalten lassen, u. zwar am Lebertran, am Schafleberfett u. am Lebertran vom Grönlandhai u. Japanhai. — Eine große Menge Lebertran wurde unter Vermeidung aller Oxydationsmöglichkeiten verseift, zuletzt mit alkoh. KOH u. Na-Alkoholat. Dabei wurde  $0.7^{\circ}/_{0}$  orangefarbenes, krystallines Wachs mit einem Vitamin A-Farbwert 13,3 erhalten, aus dem in methylalkoh. Lsg. durch Zusatz von Bzn. größere Mengen Cholesterin entfernt wurden; ein dunkelrotes Ölblieb zurück mit  $13,35^{\circ}/_{\circ}$  Cholesterin,  $n_{D}^{4\circ}=1,5022$ ; Jodwert 161, Vitaminwert 20. Verss., die außer Cholesterin vorhandenen ungesätt. Alkohole als Phthalate, Brom- oder Nitrophthalate auszufällen, brachten keinen Erfolg, ebensowenig gelang es, durch Dest. im Hochvakuum chem. einheitliche Fraktionen zu erhalten; außerdem traten dabei durch Zers, des Alkohole u. Terpene enthaltenden Rückstandes Verluste an Vitamin A ein, so daß eine Anreicherung nicht erzielt wurde. Die Fraktionen mit relativ stärkster Farbrk, erwiesen sich mit Platin schwer hydrierbar; bei der Hydrierung verschwindet die Farbrk. u. der Jodwert geht stark zurück. In geringer Menge ließ sich ein unbekanntes Hydrierungsprod, vom F. 54-56° erhalten. Fällt man zuvor das Cholesterin mit Digitonin, so läßt sich durch Hydrierung ein unreiner KW-stoff vom F. 67-69° isolieren. Die erhaltenen Ergebnisse ähneln in mancher Beziehung den Resultaten von NAKAMIYA u. KAWAKAMI (Scient. Papers Inst. physical chem. Res. 7. 121), obwohl deren krystalline Prodd. nur ungenügend identifiziert worden sind. Jedoch behaupten sie, Nonakosan, Batylalkohol, Mellissylalkohol, außerdem aber Octadecylpalmitat gefunden zu haben, was für ein völlig verseiftes Material unverständlich ist.

— Vff. konnten auf folgendem Wege aus einer Anzahl unvermischter Lebertrane wechselnde Mengen Squalen als Hexahydrochlorid abscheiden: Der unverseifbare Anteil wurde in trockenem CH<sub>3</sub>OH gel., die Hauptmenge des Cholesterins abgeschieden, die Lsg. zur Trockne eingedampft, der Rückstand in trockenem Aceton aufgenommen u. trockene Salzsäure eingeleitet, worauf sich das Chlorid im Gemisch mit Cholesterinhydrochlorid krystallin, abschied. Die weitere Reinigung erfolgte durch Auswaschen mit Ä. u. Umkrystallisieren aus Aceton. — Wie der Lebertran wurde das Schafleberfett behandelt. Auch hier erfolgte bei der Vakuumdest, weitgehende Zers., zumal die Dest.-Tempp. immer noch zwischen 180 u. 280° liegen. Als Nebenprod, wurde ein KW-stoff erhalten, der jedenfalls mit dem von Channon u. Marrian (C. 1926. II. 242) aus Leberfetten bestimmter Säugetiere gewonnenen ident. ist. Die Hydrierung verlief auch in diesem Falle schwer. — Bei den Haifischleberölen wurde der Befund von Tsuji-MOTO u. Toyama (C. 1922. I. 878) bestätigt. Bei der Dest. erfolgte relativ nur geringe Zers., doch gelang die Anreicherung des Vitamins nicht, so daß Vff. annehmen, daß seine Konz. unter 1% bleibt. Gleichzeitig wurde der Chimylalkohol neu untersucht, u. seine Struktur (HELLBRON u. OWENS, C. 1928. I. 3048) als Monoglycerinäther des Cetylalkohols bestätigt. Beim Japanhailebertran wurde eine anscheinend einheitliche Substanz durch fraktionierte Dest. erhalten, aus der nach der Hydrierung größere Mengen Batylalkohol gewonnen wurden, dem auch in diesem Falle das Vitamin in kleinen, nicht isolierbaren Mengen beigefügt war. (Biochemical Journ. 23. 274-91. 1929. London, Univ.) ZIMMERMANN.

Gabriele Monasterio, Über die sogenannten Reaktionen des Vitamins A. Für Öle tier. Herkunft angegebene verschiedene Farbrkk., die mit dem Geh. an Vitamin A parallel laufen sollen, werden an Extrakten aus Eiern u. Butter, sowie Eierölen u. Lebertran nachgeprüft. Es ergibt sich die Unbrauchbarkeit dieser Farbrkk. bei Versszur Isolierung des Vitamins A. Nur der biolog. Vers. auf Vitamin A ist entscheidend. (Biochem. Ztschr. 212. 66—70. 1929. Wien, Lab. d. Ludwig-Spiegler-Stiftung.)

Richard Alan Morton, Isidor Morris Heilbron und Frank Stuart Spring, Absorptionsspektren im Zusammenhang mit Vitamin A. Zur Beseitigung der gegenwärtig über die für Vitamin A charakterist. Absorptionsspektren herrschenden Verwirrung stellen Vff. auf Grund ihrer Verss. folgendes fest: Es wird bestritten, daß die selektive Absorption (breites Band, max. 328  $\mu\mu$ ) von Lebertran in Substanz nicht als Kennzeichen für Vitamin dienen kann. Es wird gezeigt, daß keine Ahnlichkeit zwischen der Absorption von Vitamin A in Lebertran u. Dehydroergosterin besteht, da dieses vier schmale Bänder zeigt. Die einzige Ähnlichkeit besteht nur darin, daß die Absorption in ungefähr dem gleichen Gebiet liegt. Die Intensität von Dehydroergosterin ist nur ein Sechstel des absorbierenden Bestandteils von Lebertran. (Biochemical Journ. 24. 136—40. 1930. Liverpool, Univ., Dep. Organic Chem.) SCHWAIB.

Walter Hirsch, Ergosterinumwandlung und Ergosterinwirkung. Die Überdosierung ist nur ein Faktor, durch den bestrahltes Ergosterin schädigend wirken kann. Voraussetzung 'für eine richtige Ergosterinaktivierung ist die Fernhaltung des O<sub>2</sub> bei der Ergosterinherst., Verarbeitung u. Aufbewahrung. Bei der Bestrahlung entstehen außer dem Ergosterin vier verschiedene Substanzen, von denen nur eine der Rachitisschutzstoff ist. Es erscheint aussichtsreich, durch monochromat. Bestrahlung die Entstehung von Nebenprodd. einzuschränken u. den Rachitisschutzstoff anzureichern. (Med. Welt 4. 655—58. 10/5. 1930. Berlin, Univ.)

Hans-Joachim Lauber, Die Behandlung verschiedener Hauterkrankungen mit Vigantol und Calcium. Eine kombinierte Behandlung mit Kalk u. Vigantol führte bei hartnäckigen Hautkrankheiten, die auf die übliche Therapie nicht mehr ansprechen wollten, oftmals zu guten Erfolgen. (Münch. med. Wchschr. 77. 757—58. 2/5. 1930. Kiel.)

Helene Herzenberg, Über Vigantolschäden. Vf. weist darauf hin, daß das Vigantol kein indifferentes Mittel ist. Trotz der durch ungeheure Überdosierung erzielten Schädigungen dürfen aber keine Bedenken gegen seine therapeut. Anwendung aufsteigen. Unbedingt notwendig ist eine wohlüberlegte sachgemäße Dosierung u. ärztliche Kontrolle des Patienten während der Kur. (Med. Welt 4. 668—70. 10/5. 1930. Moskau.)

Moses John Rowlands und Barbara Wilkinson, Über den Vitamin B-Gehalt von Grassamen im Zusammenhang mit der Düngung. (Vgl. auch C. 1930. I. 547.) Vff. beobachteten sehr verschiedenes Wachstum von Schweinen bei Verfütterung von Gerste u. Weizen verschiedenartiger Herkunft. Unterss. über die Verhältnisse des Kalks u. anderer Mineralbestandteile der Böden ergaben keine befriedigende Erklärung. Daher wurden Verss. mit künstlicher u. natürlicher Düngung durchgeführt. Gleiche Landstücke wurden künstlich bzw. mit einem Dünger von Schweinen gedüngt, welche ein u. a. Vitamin B-reiches Futter (Weizenkeimlinge) erhielten. Unter bestimmten Bedingungen wurde die Pflanzung vorbereitet u. geerntet. In Rattenverss. verursachten die Ernteprodd. des künstlich gedüngten Landes mangelhaftes Wachstum, während diejenigen des natürlich gedüngten Feldes die Tiere bei gutem Wachstum erhielten. Tiere, welche durch erstere Fütterung in schlechtem Zustand waren, erholten sich gut durch Übergang zu letzterer. Es scheint demnach, daß Pflanzen den B-Faktor aus dem Boden aufnehmen können u. nicht oder nicht nur selbst synthetisieren. (Biochemical Journ. 24. 199 — 204. 1930. Knightsbridge Lab., Sloane Street, S. W. 1.) SCHWAIBOLD.

T. Mima, Über den Einfluß der verschiedenen innersekretorischen Organe auf den Blutzuckerspiegel des B-avitaminösen Hundes. II. Mitt. Einfluß der Geschlechtsdrüsen. (I. vgl. C. 1929. II. 1317.) Darst. der nach Verfütterung von Hoden-, Ovarial- u. Corpusluteumpulver eintretenden Veränderungen im Blutzucker Vitamin B-frei ernährter Hunde. (Folia endoerinologica Japonica 5. 8—9. 1929.)

WADEHN.

Arthur Seheunert, Martin Schieblich und Johannes Rodenkirchen, Beiträge zur Frage der sogenannten Refektion. I. Mitt. Methodisches zum Vitamin-B-Nachweis. Es wird gezeigt, daß das Halten der Ratten zum Vitamin-B-Nachweis auf Sägespänen zu Irrtümern führen kann. Die Ursache dafür ist die von FRIDERICIA (C. 1927. I. 2443) beschriebene Refektion. Sie wird nicht bewirkt durch Kotfressen schlechthin, sondern dadurch hervorgerufen, daß sich im Kot oder in der Nahrung Vitamin-B-bildende Mikroorganismen finden. Man schützt sich am besten dagegen 1. durch Halten der Ratten auf hohen, weitmaschigen Drahtnetzen, 2. durch Verwendung sorgfältig extrahierter Stärke, 3. durch Vornahme mkr. Kotunterss. bei bestehendem Verdacht. (Biochem. Ztschr. 213. 226—33. 1929. Leipzig, Veterinär-Physiolog. Inst. Univ.)

Martin Schieblich und Johannes Rodenkirchen, Beiträge zur Frage der sog. Refektion. II. Mitt. Die Refektion, ihre Merkmale, Ursachen, sowie der Einfluß von Kostform und Alter auf ihre Entstehung. (I. vgl. vorst. Ref.) Die Feststellung der Refektion erfolgt am sichersten u. einfachsten durch die mkr. Prüfung des Kotausstriches. Liegt Refektion vor, so enthält dieser stets dominierend Keime mit den morpholog. Merkmalen der Vibrionen. Andere Kennzeichen (Beschaffenheit u. Stärkegeh. des Kotes) fehlen mehr oder weniger oft, u. treten erst nach der Umstellung der Kotflora auf. — Refektion läßt sich nicht nur durch Verfütterung von Caecalinhalt u. Kot hervorrufen, sondern tritt auch nach Verfütterung von Magen- u. Dünndarminhalt auf. — Das Auftreten der spontanen Refektion ist an das Vorhandensein von roher Stärke in der Nahrung gebunden, wobei die Art der Stärke keine Rolle spielt. Experimentell gelingt die Erzeugung von Refektion auch, wenn die Stärke durch absol. A. extrahiert wird, u. auch bei Vcrabreichung 10 Min. lang gekochten oder selbst 1/2 Stde. bei ½ at autoklavisierten Futters. — Das Alter u. Gewicht der Tiere, bei denen Refektion experimentell hervorgerufen werden soll, hat keine wesentliche Bedeutung. Hemmende oder verhindernde Wrkg. ist bei älteren u. schwereren Tieren lediglich auf Futterwechsel zurückzuführen. — Mäßige Vitamin-B-Gaben sind ohne jeden Einfluß auf den Eintritt oder Fortgang der Refektion; besonders reichliche Gaben wirken etwas verzögernd auf das Zustandekommen der Refektion ein. - Als Ursache der Refektion ist mit größter Wahrscheinlichkeit eine Bldg. von Vitamin B im Darmkanal der Ratte durch den vibrioartigen Keim anzunehmen. Der Kot von Ratten mit Refektion enthält beide Faktoren des Vitamins B. (Biochem. Ztschr. 213. 234-44. 1929. Leipzig, Veterinär-Physiolog. Inst. d. Univ.) KOBEL.

Martin Schieblich und Johannes Rodenkirchen, Beiträge zur Frage der sog. Refektion. III. Mitt. Versuche, den bei Ratten mit Refektion im Darmkanal stets in überwiegender Zahl vorkommenden Keim in Reinkultur zu züchten. (II. vgl. vorst. Ref.) Der für die Kotausstriche von Ratten mit Refektion typ. Keim tritt bereits im Magen in beschränktem Umfang auf. Die im Dünndarm angetroffene Menge steht, namentlich in dessen proximalem Abschnitt, in der Regel wieder etwas hinter der im Magen beobachteten zurück. Erst im Caecum erfolgt plötzlich eine gewaltige Vermehrung. Bewegliche Formen konnten nur bis zum Caecum verfolgt werden. — Die morpholog. Eigg. des fraglichen Mikroorganismus, seine Färbbarkeit, Begeißelung u. Fortbewegungsart sprechen dafür, daß er in die Gattung Vibrio gehört. — Die Isolierung des Keimes gelang trotz Verwendung sehr zahlreicher verschiedenartigster Nährböden weder durch aerobe, noch anaerobe Kulturverff. (Biochem. Ztschr. 213. 245—50. 23/9. 1929. Leipzig, Veterinär-Physiolog. Inst. d. Univ.)

Harriette Chick und Margaret Honora Roscoe, Die Hitzebeständigkeit des wasserlöslichen Vitamins  $B_2$  (anti-dermatitis, "anti-pellagra"). Vff. suchen die bisher wenig genaue Kenntnis der Hitzebeständigkeit u. der Empfindlichkeit des  $B_2$ -Faktors gegen Säuren u. Alkalien bei höherer Temp. näher zu bestimmen, besonders mit Rücksicht auf die neuerlich berichtete Auffindung weiterer Komponenten des B-Faktors. Zur Best. der Aktivität diente die Beobachtung des Wachstums junger Ratten. Die  $B_2$ -Komponente des B-Faktors in Brauereihefe u. in deren Extrakt zeigte sich bei höherer Temp. in saurer Lsg. (p<sub>H</sub> = 5,0—3,0) beständiger als in alkal. Ein Auszug mit kochender  $(0,1^0)_0$  HCl war geeigneter als die Hefe selbst. Bei p<sub>H</sub> = 5,0 trat kein Verlust ein beim Erhitzen während 2 Stdn. bei 90—100°; 4—5 Stdn. bei 123° ergab 50°/0 Verlust, desgleichen bei p<sub>H</sub> = 3,0. Bei alkal. Rk. (p<sub>H</sub> = 10—9,5) war der Verlust bei Zimmertemp. in 10 Tagen 30°/0, nach 2 Stdn. bei 98—100° 50°/0, nach 4—5 Stdn. bei 122—125° 75—100°/0. (Biochemical Journ. 24. 105—12. 1930. London, Dep. Exp. Pathol., Lister Inst.)

Mary Forrest Bracewell, Edward Hoyle und Sylvester Solomon Zilva, Die antiskorbutische Kraft von Apfeln. Mit Rücksicht auf die mögliche Abhängigkeit des C-Faktors bei Äpfeln von einer Anzahl physiol. Faktoren, wie Sorte, Bodenart, Alter, Aufbewahrungsbedingungen u. a., suchten Vff. diesbezügliche Zusammenhänge festzustellen. Verss. wurden mit einer Anzahl englischer Sorten von verschiedenen Ernte u. Böden, sowie einer Reihe von importierten Äpfeln durchgeführt. Für die biolog. Prüfung wurden Meerschweinehen benutzt. Eine Sorte ("Bramleys Seedling") zeigte eine besonders hohe Aktivität, während alle anderen geringe Unterschiede aufwiesen. Anhaltspunkte für eine Abhängigkeit von Bodenart, Baumalter oder Ernte u. Aktivität wurden nicht gefunden. Pflücken 14 Tage vor der n. Ernte ergab gleich wirksame Früchte. Bei importierten Äpfeln zeigte sich die Aktivität um ein geringes höher, wo die Zeit zwischen Ernte u. Vers. am kürzesten war. Erhitzen der besten engl. Sorte in der Schale schädigte die antiskorbut. Kraft schwer. (Biochemical Journ. 24. 82—90. 1930. London, Lister Inst., Biochem. Dep.)

Maria Steuber und Alfred Seifert, Die Wirkung der Maltose auf den Stoffwechsel und Stoffansatz des Säuglings. Stoffwechselverss. an Säuglingen. Die Gewichtszunahme der Kinder wurde bei sukzessiv gesteigerter Glucosezufuhr u. äquikalor. Herabsetzung von Fett immer geringer. Der Einfluß der gesteigerten Kohlenhydratgabe auf die Verdauung äußerte sich nur in einer wenig geringeren Ausnutzung des N- u. des Mineralstoffgeh. Die Retention der N- u. der Mineralstoffsubstanz wurde nach Zuführung von Glucose wesentlich geringer. Die Calorienproduktion pro qm Körperoberfläche wurde durch die Glucose nicht sichtbar beeinflußt. Eine Fettbldg. aus Glucose war nicht nachweisbar. (Arch. f. Kinderheilkunde 87. 192—207. 1930. Berlin, Landw. Hochschule, Waisenhaus Rummelsburg. Sep.)

Irvine H. Page, Die Verteilung von Ergosterin in tierischen Geweben nach seiner Verfütterung. (Vgl. BAUMGARTNER, KING u. PAGE, C. 1929. II. 3160.) Die Farbenrkk. des Ergosterins werden nachgeprüft u. beim Studium der Verteilung des Ergosterins im Körper von Kaninchen, die mit Vigantol gefüttert waren, verwendet. Ergosterin lagert sich hauptsächlich in den Nebennieren, im Gehirn u. in der Leber ab. Bei manchen Organen tritt eine Farbe auf, die für ein △¹¹². Sterin spricht. Nach den spektrograph. Ergebnissen ist es sehr wahrscheinlich, daß der Ergosteringeh. im Gehirn mit Vigantol gefütterter Kaninchen erheblich höher als derjenige bei n. Kaninchen ist. Die spektrograph. Befunde stimmen hierin mit den colorimetr. überein.

(Biochem. Ztschr. 220. 420—31. 17/4. 1930. München, Chem. Abt. d. Dtsch. Forsch. Anst. f. Psychiatrie, Kais.-Wilh.-Inst.)

KOBEL.

Eric Gordon Holmes und Ralph Waldo Gerard, Untersuchungen über den Stoffwechsel des Nerven. IV. Kohlehydratstoffwechsel des ruhenden Säugetiernerven. (III. vgl. Gerard u. Meyerhof, C. 1928. I. 1431.) Der Geh. von Kaninchennerven an Glykogen, "freiem Zucker" (der nach Fällung als erdalkal. Cu-Salz bestimmt wurde) u. Milchsäure wurde in frischem Zustand u. nach Ruheaerobiose u. -anaerobiose untersucht. Anaerob entsprechen sich Milchsäurebldg. u. Kohlehydratschwund; aerob verschwindet keine Milchsäure; das verbrauchte Kohlehydrat beträgt hier  $60^{\circ}/_{\circ}$  des gesamten aeroben Ruhestoffwechsels. Die Größe der anaeroben Milchsäurebldg. des Kaninchennerven entspricht bei einem Temp.-Koeffizienten von  $Q_{10}=2,5$  der des Froschnerven, ist aber viel geringer als die des Kaninchengehirns. Zugesetzte Hexosemono- u. -diphosphorsäure werden nicht gespalten. (Biochemical Journ. 23. 738—46. 1929. Cambridge, Pharmacol. Lab., Chicago, Univ., Dep. of Physiol.)

diphosphorsāure werden nicht gespalten. (Biochemical Journ. 23. 738—46. 1929. Cambridge, Pharmacol. Lab., Chicago, Univ., Dep. of Physiol.) Lohmann. Charles Amos Ashford, und Eric Gordon Holmes, Beiträge zum Studium des Gehirnstoffwechsels. V. Die Rolle der Phosphate für die Milchsäurebildung. (IV. vgl. vorst. Ref.) Die Unterss. ergaben, daß die Milchsäurebildg. im Kaninchengehirn sowohl aus Glucose wie aus Glykogen erfolgen kann, u. daß die (quantitativ ganz überwiegende) Spaltung der Hexosen nicht an die Ggw. von anorgan. Phosphat gebunden ist, während die des Glykogens ähnlich wie beim Muskel mit einem Umsatz von Phosphat einhergeht. — Bei der Inkubation des Gehirns bei 370 wurde sowohl mit, wie ohne Glucose anorgan. Phosphat abgespalten, eine Phosphatveresterung fand nicht statt. Fluorid hemmt die Glykolyse weitgehend schon in geringen, die Phosphatabspaltung kaum auch bei höheren Konzz. In Gehirnaufschwemmungen, in denen das anorgan. Phosphat durch Fällung als Ca-Salz bei schwach alkal. Rk. niedergeschlagen war, war die Geschwindigkeit der Milchsäurebldg. gegenüber den phosphathaltigen Kontrollen nichtherabgesetzt. Die (geringe) Milchsäurebldg. aus Glykogen ist dagegen an die Ggw. von anorgan. Phosphat gebunden; sie wird ebenfalls durch Fluorid gehemmt. (Biochemical Journ. 23. 748—59. 1929. Cambridge, Biochem. a. Pharmacol. Lab.) Loh.

David Stiven, Milchsäurebildung in Muskelextrakten. IV. Ein Vergleich von Glucose und Glykogen in bezug auf die Milchsäurebildung und die Anhäufung der Phosphorsäureester. (III. vgl. C. 1928. II. 1688.) Extrakte aus Katzenmuskulatur bilden bei der Einw. auf Glykogen nur geringe Mengen Phosphorsäureester im Gegensatz zu der Einw. auf Glykogen, selbst wenn die Bildungsgeschwindigkeit der Milchsäure aus Glucose größer ist als die aus Glykogen. Sowohl die Geschwindigkeit als auch der Umfang der Milchsäurebldg. ist im allgemeinen bei Anwendung von Glucose größer als bei Glykogen, doch treten hierbei starke Schwankungen, abhängig von der Art des Extraktes, auf. (Biochemical Journ. 23. 583—86. 1929. St. Andrews, Univ.) OHLE.

Glykogen, doch treten hierbei starke Schwankungen, abhängig von der Art des Extraktes, auf. (Biochemical Journ. 23. 583—86. 1929. St. Andrews, Univ.) Ohle. Antoinette Patey und Barbara Elizabeth Holmes, Ammoniakbildung in überlebendem Nierengewebe. (Vorl. Mitt.) In mit Ringerlsg. gewaschenem Nierenbrei wird anaerob nur wenig, aerob mehr NH<sub>3</sub> gebildet. Die aerobe Bldg. wird durch Glucose aufgehoben. Aus Glycin entsteht mit u. ohne Glucose aerob NH<sub>3</sub>, wobei kein weiterer O<sub>2</sub> aufgenommen wird. KCN (0,02-n.) hemmt die aerobe NH<sub>3</sub>-Bldg. teilweise, die Extrabldg. aus Glycin vollständig. — Die Vff. nehmen 3 Systeme für die NH<sub>3</sub>-Bldg. in Nierengewebe an, ein anaerobes u. 2 aerobe. Das eine aerobe wird vollständig durch Glucose, aber nicht vollständig durch KCN, das andere nicht vollständig durch Glucose, aber vollständig durch KCN gehemmt. (Biochemical Journ. 23. 760—66. 1929. Cambridge, Biochem. Lab.)

Edmund Maliwa, Über die Wirkungen der Schwefelbäder. Als der chem. wirksamste Bestandteil der Schwefeltherme muß der H<sub>2</sub>S angesehen werden, zumal jetzt seine Resorptionsmöglichkeit durch die Haut siehergestellt worden ist. Wichtig ist dabei noch die Sedimentierung von kolloidalem S auf der Haut, die durch Oxydation entsteht. Die nach S-Bädern häufig auftretenden Allgemein- u. Herdrkk. müssen als indirekte aufgefaßt werden. (Arch. med. Hydrology 8. 262—64. Jan. 1930. Baden b. Wien.)

Kl. Waltner und K. Waltner, Über die Wirkung einiger Metalle. II. Mitt. (I. vgl. C. 1929. II. 594.) Vff. studierten die Einw. verschiedener Metalle, die in elementarer Form oder als Salze dem Futter zugesetzt wurden, auf die Knochen- u. Blutbldg. junger Ratten in einem Zeitabschnitt von 6 Wochen. Untersucht wurden metall. Al (rote Blutkörperchenzahl, Hämoglobingeh. nahm ab), Ca-Silicat (keine auffallendere Wrkg.), CaSO<sub>4</sub> (verschlechterte das Wachstum), CaF<sub>2</sub> (schädigte das Wachstum),

Li-Lactat (war sehr giftig), metall. Pb (Knochenbldg. normal) u. Zn-Carbonat (Knochen zeigten Osteoporose, Blut wurde anäm.). Ferner wurde die Einw. von Smalte (Kobaltosilicat u. K-Silicat) u. Smaltin (CoAs<sub>2</sub>) in verschiedenen Konzz. studiert. Bei Smalte war der Hämoglobingeh. u. die rote Blutkörperchenzahl über die Norm vermehrt, dagegen zeigte Smaltin in den verwendeten Konzz. trotz seines As- u. Fe-Geh. keine Wrkg. auf die normale Blutbldg. Bei Verabreichung von 1 u. 2º/<sub>0</sub> Smaltin waren die Knochen porot. verändert u. das Wachstum der Tiere geschädigt. (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 146. 310—12. Dez. 1929. Szeged, Univ.-Kinderklin.) Mahn. William Salant und Keeve Brodman, Funktionswechsel im autonomischen System

William Salant und Keeve Brodman, Funktionswechsel im autonomischen System und die Wirkung von Quecksilber. Während kleine u. mittlere Adrenalingaben die Resistenz gegen Hg erhöhten, war diese durch größere Adrenalingaben vermindert. Die Toxität des Hg für das Herz war meist erhöht, wenn der Sympathicus durch Ergotamin paralysiert war. Ebenso war die Wrkg. des Hg auch bei einer Hemmung des Herzens erhöht, allerdings auch nicht annähernd so stark wie bei einer Paralyse des N. accelerans. Die völlige Denervation des Herzens durch Atropin u. Ergotamin beeinflußte die Wrkg. des Hg ähnlich wie Ergotaminbehandlung allein. Zum Schluß wurden diese Beziehungen des autonom. Systems zur Hg-Wrkg. eingehend analysiert. Es zeigte sich, daß der Widerstand des Herzens vom Gleichgewicht zwischen dem sympath. u. parasympath. System abhängt. Die Verss. wurden an Katzen durchgeführt. (Journ. Pharmacol. exp. Therapeutics 37. 121—30. Okt. 1929. Georgia, Depart. of Physiol. a. Pharmacol. and Biologic. Labor., Cold Spring Habor, Long Island, New York.)

Angelo Rabbeno, Über die pharmakologische Wirkung des Pyrrols und der Pyrrylalkylketone. IV. Antithermische und antipyretische Wirkung beim Kaninchen. (III. vgl. C. 1930. I. 3576.) Am n. Kaninchen bewirkt Pyrrol eine mehr oder weniger starke u. anhaltende Hypothermie. Die minimale antitherm. Dose beträgt 0,0005 g-Mol. pro kg, die minimale letale Dosis 0,0022 g-Mol. pro kg (per os). Beim fiebernden Kaninchen wirkt es stärker tox. als beim n. u. die antipyret. Wirksamkeit ist stark ausgeprägt. Die Temp.-Senkung erfolgt in zwei Etappen u. führt schließlich zum Tode. Anatom. Veränderungen an Lunge u. Leber. — α-Acetylpyrrol ruft eine starke Verminderung der Reizbarkeit der nervösen Zentren hervor, welche sich bis zur Unterdrückung der Medullarreflexe steigern kann. Die narkot. Wrkgg. sind beim fiebernden Kaninchen stärker als beim n. α-Acetylpyrrol ist weniger giftig als Pyrrol, auch seine antitherm. u. antipyret. Wrkgg. sind schwächer, aber anhaltend. Sie sind bereits vorhanden, bevor die Narkose in Erscheinung tritt. Minimale antitherm. Dosis 0,0013 g-Mol. pro kg. — \alpha-Benzoylpyrrol zeigt keine narkot. Wrkgg., erniedrigt aber die Körpertemp. Die Wrkg. tritt schnell ein, ist aber auch vorübergehend. Minimale antitherm. Dosis 0,00029 g-Mol. pro kg. — Die Wrkg. des α-Propionylpyrrols ähnelt derjenigen des Acetylpyrrols, diejenige des α-Butyrylpyrrols derjenigen des Benzoylpyrrols. — Die Pyrrolketone erweisen sich beim Kaninchen als weniger giftig als der Grundkörper. In Dosen von 0,003—0,004 g-Mol. pro kg sind sie unschädlich. — Die antipyret. Wirksamkeit des Acetyl- u. Benzoylpyrrols ist größer, die Toxizität geringer als die des Acetanilids, Pyramidons u. Aspirins. Die temperatursenkende Wirksamkeit ist auf den Pyrrolkern zurückzuführen. In den Pyrrylketonen ist die Toxizität herabgesetzt, ohne die antipyret. Wrkg. zu zerstören. Die narkot. Wrkg. wird durch die Alkylgruppen bedingt. (Ar. Int. Pharmacodynamie Thérapie

36. 387—424. 1930. Pavia, Univ.)

B. H. Robbins, Die Absorption, Verteilung und Ausscheidung von Tetrachlorkohlenstoff bei Hunden unter verschiedenen Bedingungen. CCl<sub>4</sub> wird leicht von den Eingeweiden absorbiert. Der Absorptionsgrad variiert mit der Rasse. Am geringsten ist die Absorption durch den Magen, am stärksten durch den Dünndarm u. etwas geringer durch das Colon. Die absorbierte Menge ist abhängig von der verabreichten CCl<sub>4</sub>-Menge u. der absorbierenden Oberfläche. Der Absorptionsgrad wächst bei gleichzeitiger Verabreichung von Fett u. A. Bei der gemeinsamen Verabreichung mit Fett ist der CCl<sub>4</sub>-Geh. des Thoracicus ductus sehr hoch u. reichert so, ohne die Leber zu passieren, den allgemeinen Stoffwechsel an CCl<sub>4</sub> an u. verursacht nervöse Störungen. Bei Absorption des CCl<sub>4</sub> durch die Eingeweide ist die CCl<sub>4</sub>-Konz. in der Pfortader hoch, während sie im arteriellen Blute unmeßbar klein ist. Am höchsten ist die CCl<sub>4</sub>-Konz. im Knochenmark. Der CCl<sub>4</sub>-Geh. der Leber, des Pankreas, Gehirns beträgt etwa <sup>1</sup>/<sub>5</sub> von dem des Knochenmarkes. Bei therapeut. Dosen (3 ccm) werden ca. 96% CCl<sub>4</sub> in der Ausatmungsluft ausgeschieden, während bei sehr großen Dosen (25 ccm)

ein großer Teil mit dem Kot ausgeschieden wird. Eine Ausscheidung durch die Niere findet nicht statt. Der CCl.-Geh. in der Ausatmungsluft wurde mittels einer Leitfähigkeitsmethode, die eingehend geschildert wird, ermittelt. - Für die Unterss. über die CCl4-Verteilung in den verschiedenen Geweben (Gehirn, Blut, Knochenmark, Niere, Leber, Lunge, Muskeln, Pankreas u. Milz) wurde eine Analysenmethode ausgearbeitet, die darauf beruht, daß das CCl, aus den Gewebsproben durch Kochen mit  $HNO_3$  (1 W. + 1 konz.  $HNO_3$ ) in Ggw. von  $AgNO_3$  ausgetrichen wird u. das  $CCl_4$  beim Durchleiten durch ein Verbrennungsrohr, gefüllt mit platiniertem Asbest, in  $CO_2$  u. HCl zers. wird. Die Gase werden in konz. KOH absorbiert, die HCl nach Volhard bestimmt. Kontrollanalysen ergaben die Anwendbarkeit der Methode. (Journ. Pharmacol. exp. Therapeutics 37. 203-16. Okt. 1929. Vanderbilt Univ., Depart. Pharmakol., School of Med.)

T. Duboe und L. Palfray, Versuch über die Giftigkeit von Tribrommetaxylenol. Beim Meerschweinehen u. Kaninchen ist die Einreibung auf die Haut ohne sichtbare Wrkg., beim Menschen bewirkt die Einreibung von 10 ccm einer 10% ig. Lsg. von Tribrommetaxylenol in Öl eine Temp.-Senkung um etwa 0,6% u. eine Verlängerung der Blutgerinnungszeit von etwa 8 Min. auf etwa 12 Min. — Die subcutane Injektion von 1% des Körpergewichtes tötet das Meerschweinehen in 48 Stdn., 0,5% in 2 bis 3 Wochen unter Abmagerung des Tieres, durch Injektion von 0,2% des Körpergewichtes wird nur eine Lokalrk. bewirkt. Durch intramuskuläre Injektion erfolgt Muskelschwellung; die Dose von 0,1%, scheint eine Wrkg. nicht mehr auszulösen. Bei der Öffnung zugrunde gegangener Tiere bemerkt man Ödeme des subcutanen Zellgewebes, intensive Durchblutung der Lungen, Nebennieren u. anderer Organe u. Bluterguß. Der Mensch verträgt eine Injektion von 5 ccm einer 10% ig. Lsg. in Öl ohne Schaden. — Bei Ratten beträgt die tox. Dose 4 g pro kg. (Compt. rend. Soc. Biol. 102. 676—77. 29/11. 1929.) WADEHN.

F. Maignon und Ch. Grandclaude, Sklerosierende Wirkung der intravenösen Clycerininjektionen. Sensibilisierende Wirkung einer ersten Injektion. Die wiederholte intravenöse Injektion von 3-5 ccm W. freien Glycerins in die V. saphena des Hundes bewirkt keine allgemeinen Symptome. Lokal zeigte sich nach einer 1. Injektion an der Injektionsstelle in 7 von 14 Fällen keine Veränderung. Viermal entwickelte sich an der Venenwand eine leichte Verdickung, dreimal eine Sclerose u. Verstopfung. Eine an der 1. Injektionsstelle erfolgende 2. Injektion erwies sich als unschädlich, wenn sie innerhalb weniger als 20 Stdn. stattfindet. Liegt jedoch zwischen der 1. u. 2. Injektion ein Zeitraum von 7-8 Tagen, so tritt immer eine heftige lokale Rk. ein, die zur Selerosierung des Gefäßes führt. Die Rk. bleibt jedoch aus, wenn die 2. Injektion 1-2 Monate nach der 1. erfolgt. Es scheint, daß die Gefäßwand durch das Glycerin wie durch ein Antigen eine Sensibilisation erfährt, welche bis zu ihrer Entw. eine gewisse Zeit braucht u. nach einer längeren Periode wieder abklingt. Die Sensibilisation beruht wahrscheinlich darauf, daß bei der 1. Injektion das Gewebe an der Injektionsstelle abgetötet wird, worauf die 2. Injektion eine Mobilisation der denaturierten Proteine herbeiführt, welche dann die Sclerosierung verursacht. (Compt. rend. Acad. Sciences 190. 890-92. 7/4. 1930.) GUGGENHEIM.

Nicolas-I. Spyropoulos, Wirkung der Eingabe der Wurzeln von Rubus ulmifolius, von Salicairin und Tannin auf die Phlorrhizinglykosurie beim Menschen. Dekokt der Rubus-ulmifolius-Wurzeln, der Extrakt von Lythrum Salicaria u. Tannin (0,3 g pro

dosi) beseitigen, u. zwar letzteres am schwächsten, die Zuckerausscheidung nach Phlorrhizininjektion. (Compt. rend. Soc. Biol. 102. 816—17. 13/12. 1929.) Opp. Fritz A. Lehmann, Untersuchungen über Allium sativum (Knoblauch). Pharmakolog. wirksam ist das Öl des Allium sativum, das ich zu etwa 0,1% ibergeht. Bei der Knolle befindet u. beim Auspressen zu etwa 2/3 in den Preßsaft übergeht. Bei der Isolierung des Öles sind Methoden ohne Hitzeanwendung vorzuziehen. Das Öl enthält nur höhere Sulfide, kein Allylsulfid; pharmakolog, am wirksamsten sind die höheren Sulfide. Zum Nachweis des Öles läßt sich dessen Red. mit Zn bis zu einer Ölkonz. von 1:100 000 u. einer Preßsaftkonz. von 1:200 verwenden. Unter bestimmten Bedingungen kann auch die Farbrk. mit Nitroprussidnatrium u. KCN zum Nachweis dienen. Die Oxydation mit  $\mathrm{KMnO_4}$  von kleinsten Mengen Öl in wss. Lsgg., im Preßsaft u. von Spaltprodd. im Luftstrom (Ausatmungsluft) ist als Best. Methode für pharmakolog. Unterss. genügend genau. Als weitere Nachweismethode läßt sich die Methämoglobinbldg. verwenden, die noch bei einer Ölkonz. von 1: 1000 000 auftritt. — Die Unters. über das Verh. des Öles im Organismus ergab, daß in vivo wie

in vitro neben gelegentlicher Bldg. von  $\rm H_2S$  ein Geruchskörper auftritt, der weder  $\rm H_2S$  noch Mercaptan ist. Die Resorptionsgeschwindigkeit im Darmtraktus ist sehr groß. Proteusbacillus ist gegen Allium ziemlich empfindlich. Die Entw. wird bei einer Ölkonz. von 1: 50 000 gehemmt. Fäulnis von Froschleber u. -muskel wird durch eine Ölkonz. von 1: 10 000 2—3 Tage, von 1: 5000 8 Tage verhindert. Bereits eine Ölkonz. von 1: 10 000 000 tötet Paramaecium caudatum ab. Enchytreen werden durch ölhaltigen Preßsaft (1: 200) abgetötet, während isoliertes Öl selbst in vielfach höheren Dosen nicht immer abtötet. Außerdem ist Fluchtrk. der Würmer zu beobachten. Regenwurm ist gegen Allium wenig empfindlich. Wird Fröschen Preßsaft in den Magen eingeführt, so tritt bald Exspiration des charakterist. Umsetzungsprod. auf; das gleiche findet statt, wenn Frösche in verd. Preßsaftlagg. gesetzt werden. Preßsaft (1: 50) hemmt die Pepsinverdauung von Hühnereiweiß. Rektale Gabe von Preßsaft reizt die Darmschleimhaut stark. Eine Erythrocytensuspension adsorbiert in kurzer Zeit 90% des pharmakolog. wirksamen Prinzips des Preßsaftes. (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 147. 245—64. Jan. 1930. München, Pharmakolog. Inst. d. Univ.)

Ernst Ruickoldt, Vomicin, ein neues Strychnosalkaloid. Das Vomicin war nach WIELAND u. OERTEL (C. 1929. I. 2886) aus Strychnossamen isoliert. Vomicin ruft nur nach intravenöser Injektion (Maus) am Warmblüter (Kaninchen) klon. Krampfanfälle hervor, die nicht reflektor. auftreten, am decerebrierten u. dekapitierten Tiere ausbleiben, u. die auch nach sehr großen Gaben sehr bald überstanden werden. Selbst die 12-fache Menge der schon krampfmachenden Doso ist nicht letal (Kaninchen). Auf Blutdruck u. Atmung hat das Alkaloid keine besondere Wrkg. Die Körpertemp, wird erniedrigt. Vomicin läßt sich auch nach Verabreichung sehr großer Gaben weder im Harn, noch in den Faeces durch die Farbrk. mit K-Bichromat-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nachweisen. Beim Frosch (Eskulente) treten nach Vomicingabe Krämpfe vom Pikrotoxintyp auf. Wird das Zentralnervensystem vor oder hinter dem Trommelfell durchgetrennt, so bleiben die Krämpfe aus. Vomicin lähmt das isolierte Froschherz reversibel, legt das Froschrektum still, lähmt sowohl den isolierten Warmblüterdarm, wie den in situ. Kontraktionen am isolierten virginellen Meerschweinchenuterus werden nicht ausgelöst. Das Vomicin weicht also in seiner Wrkg. wesentlich vom Strychnin u. Brucin ab u. ist auch in seiner Giftigkeit bedeutend geringer. (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 149. 370-80. März 1930. Rostock i. M., Pharmakolog. Inst. d. Univ.)

W. C. Meiss, Rektale Anästhesie mittels Avertin. Es wird eine Anzahl von mit Avertin ausgeführten Operationen beschrieben. Nach Anwendung des Avertinclysmas schläft der Patient, ohne es zu merken, ein, u. erwacht wie aus gewöhnlichem Schlaf, weshalb das Mittel besonders zur Schonung der Psyche von nervösen Patienten geeignet ist. In kleinen Dosen angewendet, ist es anscheinend unschädlich, u. wird zur Erzielung völliger Anästhesie vorteilhaft durch Ä., N<sub>2</sub>O oder örtliche Betäubung ergänzt. (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde 74. I. 2120—28. 26/4. 1930. Dordrecht.) GROSZFELD.

(Nederl. Tijdschr. Geneeskunde 74. I. 2120—28. 26/4. 1930. Dordrecht.) GROSZFELD. Richard Goldhahn, Lokalanästhesie mit "Percain". Die Percainanästhesie zeigte sich in keinem Falle der Novocainbetäubung unterlegen, in manchen Fällen war ihre Wrkg. weit besser. (Klin. Wehsehr. 9. 756—60. 19/4. 1930. Leipzig, Stadtkrankenh. St. Georg.)

Schilling, Percain, ein neues Lokalanästhetikum in der Hals-, Nasen- und Ohrenheilkunde. Percain bewährte sich als ausgezeichnetes Lokalanästhetikum in der laryngolog. Praxis. (Med. Klinik 26. 670. 2/5. 1930. Aachen, Städt. Krankenanst.) FRANK.

Goldberger, Behandlung des Speiseröhrenkrampfes mit Neuramag. Neuramag (Herst. Fa. A. Mendel, Berlin) erwies sich als wirksames u. unschädliches Hilfsmittel bei Behandlung spast. Affektionen der Speiseröhre. (Med. Klinik 26. 556—57. 11/4. 1930. Ljubija, Bosna, J. H. S., Werk-Krankenh.)

Herbert Hofstötter, Ditonal als schmerzstillendes Mittel in der Gynäkologie. Vf. berichtet über günstige Erfahrungen mit Ditonal (Herst. ATHENSTAEDT u. REDEKER, Bremen), eine Kombination von Pyramidon mit Alsol u. Trichlorbutylsalicylsäureester. Das in Form von Stuhlzäpschen zur Verwendung kommende Präparat bewährte sich als gutes Analgetikum. (Wien. med. Wehschr. 80. 579—80. 19/4. 1930. Salzburg, Landes-Frauenklinik.)

F. Gutzmann, "Ditonal", ein Analgetikum in Suppositorienform. (Vgl. vorst. Ref.) (Fortschr. Therapie 6. 256. 25/4. 1930. Berlin-Schöneberg.) Frank. S. Schoenborn, Luminal- oder Brombehandlung bei Epilepsie? Br-Präparate u.

Luminal sind fast gleich gut brauchbar bei Behandlung der Epilepsie, nur bei sehr

schweren Formen ist Luminal vorzuziehen. (Fortschr. Therapie 6. 178—80. 25/3.

1930, Remscheid, Städt. Krankenanst.)

W. Voigt, Meine Erfahrungen mit dem Kopfschmerzmittel "Theal". Thealtabletten (Herst. Fa. LINDNER u. Co., Chemnitz) enthalten Theophyllin, Pyramidon, Phenacetin u. Saponin. Mit dem Mittel ließen sich Kopfschmerzen ohne Nebenwrkgg. rasch beseitigen. (Med. Klinik 26. 556. 11/4. 1930. Meißen, Landkrankenh.) FRANK.

Hobart A. Reimann, Wirkung kolloidaler Substanzen auf experimentelles Fleckfieber. Die prophylakt. Anwendung von Kolloidlsgg. (Tusche, Trypanblau, Collargol) bei Meerschweinchen verlängert die Inkubation des experimentellen Fleckfiebers u. schwächt die Fieberrk. ab. Vielleicht spielt die Beladung der Endothelzellen dabei eine Rolle. (Journ. Immunology 18. 153-58. Febr. 1930. Peiping, Union med. coll.) SCHNITZER.

Julius Kleeberg und Wilhelm Schlapp, Über die Auffindung von urämie-erzeugenden Stoffen. Aufarbeitung von Urin Gesunder u. Kranker mit Hilfe der Ad-sorption an Tierkohle u. folgender Eluition. Zerlegung in Fraktionen, deren Wrkg. auf Blutdruck betrachtet wird. Die Eluate entsprachen in ihrer Wrkg. dem genuinen Urin. Urinfarbstoffe, reines Urobilin waren wirkungslos. Ferner Unterss. über den Guanidin-, Harnstoff-, Harnsäure-, Xanthoprotein-, Indican- u. Kreatiningeh. des Blutes in Hinsicht auf die Behauptung des kausalen Zusammenhangs von Guanidinvermehrung u. hohem Blutdruck. Ablehnung der Angaben (MAYOR, Amer. journ. of the med. scienc. 170 [1925]. 228) über direkten Zusammenhang von Guanidin u. Hypertonie. Möglichkeit, daß eine Empfindlichkeitssteigerung für Adrenalin durch Guanidin bedingt wird, scheint zu bestehen. Zusammenhänge zwischen Vermehrung des Harnstoffs im Blut u. des Guanidins können als erwiesen gelten. Der Guanidinnachweis mit Hilfe von Nitroprussidnatrium u. kolorimetr. Best. ist unbefriedigend. (Ztschr. physiol. Chem. 188. 81-95. 7/4. 1930. Frankfurt a. M., Med. Univ.-Klin.) Opp.

E. Siemerling, Zwei Jahre Pyrifertherapie. Klin. Bericht über gute Erfolge bei Behandlung von progressiver Paralyse, Tabes u. Trigeminusneuralgie mit Pyrifer. (Klin. Wehschr. 9. 410—14. 1/3. 1930. Charlottenburg.) FRANK. Franz Pollak, Intervallkuren mit Jodblutan bei Neurolues. Jodblutan ist eine

Kombination von Fe, Mn u. J in fl. Form ohne Zusatz von A. Es erwies sich als sehr wirkungsvolles Mittel bei Behandlung der Metalues. (Med. Welt 4. 639. 3/5. 1930. Prag. Deutsche Univ.)

Raymond-Hamet. Spartein und Hordenin. Die blutdrucksteigernde Wrkg. des Hordenin wird durch die Lähmung der Synapsen des vegetativen Nervensystems nicht beseitigt. Spartein lähmt die Synapsen, so daß Nicotin, Lobelin u. Cytisin, die in den ersten Vergiftungsphasen als starke Synapsenerreger angesprochen werden, unwirksam bleiben (Nierenvolumen u. Darmbewegungen). An mit Spartein vorbehandelten Hunden hat Nicotin keinen Einfluß mehr auf die Adrenalinsekretion. (Compt. rend. Acad. Sciences 189. 651-53. 21/10. 1929.) OPPENHEIMER.

Ph. Pagniez, Untersuchungen über die krampferregende Wirkung des Pikrotoxins. Am geeignetsten ist die Injektion in die Carotis beim Meerschweinehen; 0,002 mg erzeugen ein Krampfstadium, das nach 15-50 Min. durch Atemlähmung zum Tode zu führen pflegt. 0,001 mg ist häufig fast ohne jede Einw. - Wird 0,003 mg Pikrotoxin in 1 ccm Lsg. mit 1 ccm Serum zusammengebracht, so wird es innerhalb 2-3 Stdn. "neutralisiert"; die Injektion des Gemisches wirkt nicht mehr tödlich. Erhitzen des Serums auf 58° zerstört diese Neutralisationswrkg., sie dürfte von den Albuminen des Serums ausgehen. (Compt. rend. Soc. Biol. 102. 654-57. 29/11. 1929.) WADEHN.

Lothar Blau, Über klinische Erfahrungen mit zwei neuen Belladonnapräparaten. Belladonnysat (Herst. BÜRGER, Wernigerode) u. Belladonna-Dispert (Herst. KRAUSE-Medico-Ges.) erwiesen sich in klin. Verss. als sehr gute, in ihrer Wrkg. gleichmäßige Präparate. (Münch. med. Wchschr. 77. 596-97. 4/4. 1930. München, FRANK. Univ.)

A. M. Rybak und E. A. Stern, Zur Frage der Röntgentherapie der Nieren bei Sublimatvergiftungen. Klin. Bericht. Vff. halten auf Grund ihrer Beobachtungen in Fällen von Anurie bei HgCl2-Vergiftungen die Anwendung von Röntgentherapie in Form kleiner Dosen für durchaus indiziert. (Münch. med. Wehschr. 77. 625-26. 11/4. 1930. St. Petersburg, Krankenh. "Vera Sluzky".)

H. Faschingbauer und L. Kofler, Bohnenvergiftungen. Ein 73-jähriger Mann nahm zwecks Zuführung von Vitaminen 10 rohe Feuerbohnen (Phaseolus coccineus), die 6 Tage gekeimt hatten, zu sich, u. erkrankte an Erbrechen u. starken Durchfallerscheinungen, denen nach 3 Tagen Leberschwellung mit Eiweiß- u. Zuckerausscheidung im Urin folgte: 3 der gleichen Bohnen bewirkten bei der 38-jährigen Tochter des Genannten 2-std. Erbrechen. Hinweis auf die Verss. von Lüning u. Bartels (C. 1926. II. 466), wonach Phasin der giftige Bestandteil von Phaseolusbohnen ist. (Sammlg. Vergiftungsfällen 1. Vergiftungsfälle 49—50. Beilage zu Arch. exp. Pathol. Pharmakol. März 1930.)

J. J. R. Macleod, Physiology and biochemistry in modern medicine. 6th ed. London: Kimpton 1930. Roy 8°. 42 s. net.

# F. Pharmazie. Desinfektion.

Josef Zeltner, Fortschritte im Jahre 1929. Neues aus der pharmazeutischen Chemie. Zusammenfassender Bericht über neuere synthet. Arzneimittel u. die damit gemachten Erfahrungen. Besprochen werden Avertin, Isacen, Percain, Synthalin, Hexeton, Coramin, Cardiazol, Myosalvarsan, Oxantin, Vigantol, Ephetonin u. Thyroxin. (Metallbörse 20. 509—10. 565—66. 622—23. 677—78. 26/3. 1930.)

Walter Hecht, Heilkräuter im Volksmunde. Einige in Österreich volkstümliche Namen von Arzneipflanzen. (Heil-Gewürz-Pflanzen 12. 161—62. 12/3. 1930. Landegg b. Wien.)

HERTER.

Walther Zimmermann, Volkstümliche Namen von Arzneimitteln und Krankheiten in Baden. Eine große Anzahl volkstümlicher Namen für Arzneimittel u. Krankheiten werden nach Gruppen geordnet u. ethymolog. erklärt. (Süddtsch. Apoth.-Ztg. 69. 762—64. 769—70. 784—86. 17/12. 1929. Illenau.)

Paul Schugt, Glasfüterplatten und ihre Verwendung in der Apotheke. Die Filtration größerer u. kleinerer Mengen von Fll. mit Hilfe von Glasfültergeräten u. die Herst. von Infusen u. Dekokten mittels der mit Glasfülter versehenen Sintraxapparatur wird empfehlend besprochen. (Apoth.-Ztg. 45. 393—96. 29/3. 1930. Husum.) HERTER.

George Herrmann, Extraktion des aktiven Prinzips aus Periploca graeca. Das akt. Prinzip ist ein Glucosid Periplocin. Die zerkleinerte Rinde wird mit 85% jg. A. bei 50% ausgezogen. Nach Abdunsten des A. wird die wss. Lsg. mit PAe., Bzl. u. Ä. ausgezogen u. das Glucosid aus der wss. Lsg. mit Tannin gefällt; der Nd. wird mit Pb(OH)<sub>2</sub> zerlegt. Das Glucosid krystallisiert gut aus 5% jg. Aceton. Bitter schmeckende, farblose Krystallnadeln, F. 207—208°; bei 216° Zers., mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> rote Färbung, die in blauviolett, dann in blau umschlägt; mit konz. HCl intensive Gelbfärbung. Ausbeute 0,03°/<sub>0</sub> des Ausgangsmaterials. — Periploca gehört zur Familie der Asclepidaceae. (Compt. rend. Soc. Biol. 102. 965—67. 20/12. 1929.) WADEHN.

F. Wratschko, Über eine neue pharmazeutisch verwendbare Aluminiumacetat-komplexverbindung. Durch Eindampfen von 100 g essigsaurer Tonerdelsg., 1,20 g Weinsäure u. 0,75 g Borsäure bis zur Sirupdicke u. Erstarrenlassen erhält man eine M., deren 10% jeig. Leg. der offizinellen essigsauren Tonerde in jeder Hinsicht gleichwertig ist, ohne-ihre Nachteile, hauptsächlich geringe Beständigkeit, besonders beim Erhitzen, aufzuweisen. Vor dem Aluminium acetico-tartaricum zeichnet sich das neue Aluminium aceticum borotartaricum aus durch höheren Al-Geh., leichtere Löslichkeit u. niedrigeren Preis. (Pharmaz. Presse 1930. 17—18. Febr. Wien.)

Gerhard Fleischhauer, Über die Verwendung von Chinosol bei der Antigenherstellung. Angeregt durch die Verss. von Gross u. Wolters (C. 1929. I. 2555) verwendete Vf. Chinosol zur Konservierung von Abortus-Bang-Antigen mit bestem Erfolg bzgl. Haltbarkeit u. Titerbeständigkeit. (Ztrbl. Bakter., Parasitenk. I. Abt. 115. 480—81. 20/2. 1930. Landwirtschaftskammer für die Provinz Brandenburg u. für Berlin, Bakteriol. Inst.)

—, Verwendung von Schwermetallsalzen zur Haarentfernung. Thalliumacetat wird bei jugendlichen Hautschäden in der Menge von 8 mg pro Körpergewicht als Depilatorium angewendet. Nach dem 15. Lebensjahre haben Thalliumsalze eine mit dem Alter zunehmende schädliche Wrkg. Die Anwendung von Thalliumsalzen zur lokalen Haarentfernung (Thalliumvaseline) birgt die Gefahr allgemeiner Epilation in sich. (Dtsch. Parfümerieztg. 16. 153—54. 10/4. 1930.)

H. Schwarz, Hautschutz und Hautbräunung. Beschreibung eines Mittels zur Absorption der ultravioletten Strahlen u. zur Erzielung gebräunter Haut; Rezepte. (Riechstoffind. 5. 38—39. 54—55. März 1930.)

Max Kulka, Über die "Adhäsion" der Zahnzemente. Die Zahnzemente haften nicht durch Adhäsion sondern durch strukturelle Bindung an das Dentin, z. T. auch durch Erfüllung der Hohlräume desselben. (Mitt. Staatl.-techn. Versuchsamtes 18. 155—59. 1930. Wien, Techn. Versuchsamt, Komittee f. Zahnheilk.) SALMANG.

Walter Obst, Interessante sanitäre Edelmetallwirkungen. I. Silber. Antisept. u. baktericide Wrkgg. u. Anwendung. (Dtsch. Goldschmiede-Ztg. 33. 154—55. 5/4. 1930. Altona-Bahrenfeld.)

E. Pannewitz, Aliphatische Stoffe als allgemeine Desinfektionsmittel. Allgemeine Übersicht. (Seifensieder-Ztg. 56. Chem. techn. Fabrikant 26. 163—64. 141/1. 1929.) Schwarzkopf.

C. H. Boehringer Sohn, Nieder-Ingelheim a. Rh. (Erfinder: Heinrich Wieland. München), Gewinnung von krystallisiertem Calotropin gemäß D.P.R. 435 530, 1. dad. gek., daß man den nach dem Hauptpat. erhältlichen Prodd. das Calotropin (I) durch Behandeln mit organ. Lösungsmm. z. B. mit wenig w. A. entzieht u. aus diesen z. B. durch Abkühlen u. Reiben in krystallin. Form gewinnt; - 2. daß die nach 1. erhältlichen Lsgg., z. B. eine w., alkoh. Lsg. mit Stoffen behandelt werden, welche, wie z. B. Ä. befähigt sind, Verunreinigungen zur Abscheidung zu bringen bzw. aufzunehmen u. dem Lösungsgemisch, z. B. der alkoh. äth. Lsg. Substanzen einverleibt, welche, wie z. B. W. befähigt sind, mit einer Komponente des Gomisches, z. B. dem A., eine das I aufzunehmende, von der anderen Komponente, z. B. dem Ä., trennbare Mischung zu bilden, aus welcher dann das I, gegebenenfalls nach nochmaliger Reinigung des Lösungsgemisches, wie z. B. mittels Durchschütteln mit W., z. B. durch Extraktion mit Chlf. o. dgl. u. durch Einengen der Lsg. in krystallin. Form gewonnen werden kann. — Z. B. werden 63 g des nach dem Hauptpat. erhältlichen Prod. in 140 ccm w. A. gel., zu der w. Lsg. langsam 550 ccm Ä. zugesetzt, der Nd. abfiltriert u. die Lsg. zweimal mit je 100 ccm W. ausgeschüttelt. Die W.-A.-Schieht wird abgetrennt, der Ä. noch dreimal mit je 150 ccm W. extrahiert. Die beiden ersten wss. Auszüge scheiden auf Zugabe von W. noch etwas Harz ab. Die wss. Lsgg. werden nun erschöpfend mit Chlf. extrahiert, das Chlf. mit CaCl2 getrocknet, am W.-Bad eingeengt. Das Calotropin krystallisiert aus dem Chlf., wobei es das Lösungsm. so fest hält, daß dieses solbst im Hochvakuum bei 150° nur langsam abgetrieben werden kann; es ist in W. wl., ll. in Aceton, wl. in A., Bzl. Ä., zll. in CH<sub>3</sub>OH, l. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit hellgelber Farbe, nach kurzem Stehen rot. — 30 g des nach dem Hauptpat. erhältlichen Prod. werden in 30 bis 50 ccm w. A. gel., worauf man durch Abkühlen der Lsg. u. Reiben der Gefäßwand mit einem Glasstab Krystallisation hervorruft. (D. R. P. 495 630 Kl. 120 vom 21/7. 1926, ausg. 9/4. 1930. Zus. zu D. R. P. 435 530; C. 1926. II. 2984.)

Carl Münster und Kurt Thormann, Leipzig, Herstellung eines Calciumphosphatcarbonat-Mischsalzes zu Ernährungszwecken, gemäß D. R. P. 398 093, dad. gek., daß an Stelle der mit Kalkmilch versetzten sauren Lsg. der Tricalciumphosphate ein aus Dicalciumphosphat u. HCl bestehendes Rk.-Gemisch verwendet u. auf dieses der überschüssige kohlensaure Kalk zur Einw. gebracht wird. (D. R. P. 496 289 Kl. 53 g vom 30/12. 1925, ausg. 24/4. 1930. Zus. zu D. R. P. 398093; C. 1926. 11. 3012.) Schütz.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Darstellung haltbarer, zu Injektionen geeigneter Lösungen von p-dialkylaminoarylphosphinigsauren Salzen, dad. gek., daß man Lsgg. dieser Salze nach Zusatz säurebindender Stoffe sterilisiert oder die festen Komponenten mischt u. die Lsg. der Mischung sterilisiert. — Z. B. wird eine Lsg. von 1,25 kg I-dimethylamino-3-methylbenzol-4-phosphinigsaurem Na in 100 l W. mit 40 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (W.-frei) versetzt u. bei 100° 1 Stde. sterilisiert. Die Lsg. bleibt klar, während eine ohne Zusatz von Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> sterilisierte Lsg. sich unter Abscheidung von Dimethyl-m-toluidin zers. — Eine Lsg. von 1,25 kg I-diäthylamino-3-methylbenzol-4-phosphinigsaurem Na in 100 l W. wird mit 45 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. 0,8 kg NaCl versetzt u. 1 Stde. sterilisiert. (Oe. P. 116 210 vom 23/2. 1929, ausg. 10/2. 1930. D. Prior. 29/3. 1928.)

Schering-Kahlbaum A.-G., Berlin (Erfinder: Max Dohrn, Berlin-Charlottenburg, und Albrecht Thiele, Berlin), Darstellung von mehrfach halogensubstituierten Chinolincarbonsäuren, dad. gek., daß man HJ auf halogensubstituierte 2-Diazophenylchinolin-4-carbonsäuren einwirken läßt. — Z. B. wird 2-[4'Aminophenyl]-6-jodchinolin-4-carbonsäure (dargestellt aus 5-Jodisatin u. p-Aminoacetophenon durch 6-std. Erhitzen auf 120—125° in alkal. Lsg.) in 50°0/ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in üblicher Weise diazotiert u. die Lsg. mit einer wss. KJ-Lsg. versetzt. Hierauf steigert man die Temp. auf 15—20°

u. erhitzt dann ½ Stde. am W.-Bad. Die erhaltene 6-Jod-2-[4'-jodphenyl]-chinolin-4-carbonsäure wird von gleichzeitig entstehender 2-[4'-Oxyphenyl]-6-jodchinolin-4-carbonsäure über das Na-Salz getrennt; F. 291—293° (Zers.). — 2-[4'-Aminophenyl]-6,8-dibromchinolin-4-carbonsäure (dargestellt aus 5,7-Dibromisatin u. p-Aminoacetophenon) wird in 50°<sub>0</sub>/ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> diazotiert u. die k. Diazolsg. unter Rühren in eine auf 50—60° erhitzte wss. KJ-Lsg. eingelassen, wobei 2-[4'-Jodphenyl]-6,8-dibromchinolin-4-carbonsäure entsteht. Die Prodd. sollen als Röntgenkontrastmittel Verwendung finden. (D. R. P. 495 714 Kl. 12p vom 28/10. 1926, ausg. 10/4. 1930.)

Johann A. Wülfing, Berlin, Herstellung von Estern der 2-Phenylchinolin-4-carbonsäure und deren Homologen durch Einw. von Alkylschwefelsäuren auf die Carbonsäuren. — Z. B. wird W.-freier Isopropylalkohol mit überschüssiger konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (66° Bé) gemischt u. bei 60—80° 2-Phenylchinolin-4-carbonsäure (I) eingetragen, worauf man ½ Stdo. auf 100—105° erhitzt. Beim Erkalten scheidet sich der Isopropylester von I zunächst ölig aus u. krystallisiert in 12—24 Stdn.; F. 63—64°, unl. in W., 1 in Magensaft, bildet mit Mineralsäuren durch W. leicht hydrolyt. spaltbare Salze. — In gleicher Weise lassen sich herstellen: n-Butylester von I, F. 56—57°, Krystalle aus CH<sub>4</sub>OH, n-Butanol. — Isotutylester von I, F. 39—40°. — Aus 6-Methyl-2-phenylchinolin-4-carbonsäure (dargestellt aus 5-Methylisatin u. Acetophenon in konz. Alkalihydroxydlsg. bei 90—100°, F. 228°) lassen sich darstellen: n-Propylester, F. 79—80°, n-Butylester, F. 64—65°, Isobutylester, F. 74—75°. — Aus 6,8-Dimethyl-2-phenylchinolin-4-carbonsäure (F. 234—235°, dargestellt aus 5,7-Dimethylisatin vom F. 238° u. Acetophenon) werden erhalten: n-Propylester, F. 73—74°, n-Butylester, F. 80°, Isobutylester, F. 83°. — Die Verbb. sind geschmacklos. (E. P. 325 985 vom 8/2. 1929, ausg. 27/3. 1930.)

Sigmund Fränkel, Wien, Darstellung von Organpräparaten durch Extraktion. Die Organe werden in sd. W. eingetragen oder mit W. zum Sieden erhitzt, zweckmäßig nach vorherigem Zusatz von CH3COOH, um die Koagulation der Eiweißstoffe zu beschleunigen. Man seiht nun den wss. Extrakt h. ab, wäscht mit h. W. u. schleudert den Rückstand trocken oder preßt ihn möglichst stark ab. Hierauf dest. man das Trockengut mit Lösungsmm., z. B. Bzl., bis diese kein W. mehr mitreißen. Die so erhaltene W.-freie Bzl.-Lsg., welche samtliche Fette u. Lipoidstoffe, auch die wirksamen Stoffe enthält, wird auf ein kleines Vol. eingeengt, mit dem gleichen Vol. CH<sub>3</sub>OH versetzt. Zur Mischung setzt man so lange W. zu, bis sich 2 Schichten bilden. Die wirksamen Stoffe gehen hierbei in die CH<sub>2</sub>OH-Schicht. Durch Zusatz von CH<sub>3</sub>OH zur CH3OH-Schichtlsg. werden die etwa noch vorhandenen Cholesterinfette usw. abgeschieden. — Die gereinigte methylalkoh. Lsg. kann zwecks weiterer Reinigung zur Fällung von Spuren Cholesterin mit Digitonin, ferner mit Pb-Verbb. behandelt werden. Die bei der Vorbehandlung der Organe mit W. erhaltene Lsg. wird eingeengt, mit dem doppelten Vol. A. versetzt, wobei Leim u. Glykogen ausfallen. Die Lsg. wird konz. u. mit Lösungsmm. wie Ä., Bzl. oder PAe. extrahiert. Die verbleibende wss.-alkoh. Lsg. enthält die wirksamen Stoffe. (Oe. P. 117 228 vom 9/3. 1929, ausg. 10/4. 1930.)

Chemische Fabrik Promonta G. m. b. H., Hamburg, Herstellung von kolloidale Kieselsäure enthaltenden Bonbons, dad. gek., daß das Gemisch von SiO<sub>2</sub>-Gallerte u. Zucker in der in der Bonbonfabrikation üblichen Weise verkocht wird. — Z. B. werden 5 kg Zucker (I) mit 500 g SiO<sub>2</sub>-Gallerte (II) auf etwa 140° erhitzt u. die M. zu Bonbons verarbeitet. — 5 kg I werden mit 1 kg Na-Silicatlsg. (20°/oje.) u. etwas mehr als der zur Neutralisation notwendigen Menge Weinsäure versetzt, die M. im Vakuum verkocht u. auf Bonbons weiter verarbeitet. — Eine w. Mischung von 4,5 kg I, 2 kg Stärkesirup u. 300 g Malzextrakt wird mit 360 ccm 40°/ojg. Lsg. von Na-Wasserglas versetzt u. 480 ccm 25°/ojg. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> zugegeben. — Die Prodd. sollen therapeut. Verwendung finden. (D. R. P. 496382 Kl. 30h vom 13/3. 1924, ausg. 17/4. 1930.) ALTPETER.

I. G. Farbenindustrie Akt. Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Karl Dorschky, Ludwigshafen a. Rh.), Herstellung von als Salben, Salbengrundlagen usw. verwendbaren Präparaten, dad. gek., daß man in wss., mehr oder weniger konz. Lsgg. von Sulfonsäuren von hohem Netzvermögen oder deren Salzen für Salben u. dgl. übliche Stoffe fein verteilt. — Als Mischungen sind geeignet: ZnO, NH<sub>4</sub>-Sulfoichthyolat, Na-Salz einer isopropylierten Naphthalinsulfonsäure (I), mit W. angerührt, — gefällter S, β-Naphthol, Na-Salz einer butylierten Naphthalinsulfonsäure (II), mit W. u. Glycerin angerührt, — ZnO, Stärke, Chrysarobin, II, mit W. u. Glycerin, — gereinigte Vaseline, I, Anisöl, W. (die M. eignet sich als Ungezieferschutzmittel), — Vaseline, I, Rosenöl oder Berga-

mottöl, W., — Vaseline, II, Carmin, W. (die M. ist als Schminke verwendbar). — Vaseline, Na-Salz des Sulfonierungsprod. einer Braunkohlenteerölfraktion, gefällter S, Rosenwasser (Desinfektionssalbe). — Olivenöl, Na-Salz von sulfonierter Ölsäure, Salicylsäure-oxydäthylester (?), W. (Antirheumasalbe), — Olivenöl, I "Salicylsäure, W., — Vaseline, II, Menthol, W. (Kühlsalbe), — Vaseline, I, Schlämmkreide, NaHCO<sub>3</sub>, Salicylsäure-phenylester, Pfefferminzöl, Glycerin, W. (Zahnpaste). (D. R. P. 495 379 Kl. 30h vom 15/7. 1926, ausg. 5/4. 1930.)

# G. Analyse. Laboratorium.

George Gazenko, Bestimmung flüchtiger Substanzen. Vf. beschreibt eine Apparatur, welche die quantitative Best. flüchtiger Substanzen gestattet. Das Prinzip der Apparatur entspricht der Regnaultschen Respirationskammer. Die zu bestimmende flüchtige Substanz zirkuliert in einem geschlossenen System, bis sie völlig von der Auffangfl. absorbiert ist. Die Bewegung des Gases bzw. Dampfes erfolgt durch eine in das System eingeschaltete elektr. betriebene Luftpumpe. Abbildung im Original. (Biochemical Journ. 24. 55—56. 1930. Moskau, Univ.)

P. Fuchs, Praktische Heberformen für das Laboratorium. Es werden einfache Heberformen für den Laboratoriumsgebrauch beschrieben, der gewöhnliche Gummischlauch, ein Heber mit beweglichem Außenschenkel u. ein Heber mit Schwanenhals, für den eine Reihe neuer Anwendungsmöglichkeiten besteht. (Chem. Fabrik 1930, 123, 75, 14/5, 1930, Leipzig.)

173—75. 14/5. 1930. Leipzig.)

A. P. Krueger und R. C. Ritter, Die Herstellung von einer abgestuften Reihe von Ultrafiltern und die Messung ihrer Porengröße. Aus Eg.-Kollodium verschiedener Konz. p wird durch Gelieren in W. eine Reihe von Ultrafiltern auf Celluloseunterlage hergestellt u. die anwendbaren Filtrationsunterdrucke, sowie die Durchlässigkeit für eine Reihe von Solen mit ultramkr. bestimmter Teilchengröße r ermittelt. Die experimentell gefundene Beziehung zwischen p u. r weicht von der nach der HITCHCOCK-schen Formel berechneten etwas ab. Ein für Arbeiten unter asept. Bedingungen geeigneter Ultrafiltrationsapp. wird beschrieben. (Journ. gen. Physiol. 13. 409—19. 20/3. 1930. Stanford Univ., Cal.)

Hans Ramser und Egon Wiberg, Ein Magnet-Quecksilberschwimmerventil für Hochvakuumarbeiten. Um STOCKsche Ventile auch bei einseitigem Überdruck öffnen zu können, wird der Glasschwimmer mit einem Eisenrohrstück gefüllt u. in das Feld eines starken Elektromagneten gebracht. (Ztschr. Elektrochem. 36. 253. April 1930.

Karlsruhe, Techn. Hochsch.)

Paul H. Prausnitz, Laboratoriumsapparate für die Extraktion von festen und flüssigen Stoffen, deren Entwicklung und Anwendung. (Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 268. 170—84. März 1930. — C. 1929. II. 194.)

HERTER.

A. E. Arbusow, Laboratoriumsdephlegmatoren für die Destillation von Terpentinöl und anderen in engen Grenzen siedenden Gemischen. (Journ. angew. Chem. [russ.: Shurnal prikladnoi Chimii] 3. 99—103. 1930.)

—, Eine verbesserte Dichtewaage. Beschreibung eines nach dem Prinzip der

Neigungswaage gebauten App. zur D.-Best. durch Wägung in Luft u. W., an dem die D. sogleich abgelesen werden kann. (India Rubber World 80. Nr. 2. 63—64. 1929.) KROEF. K. C. D. Hickman und C. R. Sanford, Über die Reinigung, die Eigenschaften und

K. C. D. Hickman und C. R. Sanford, Uber die Reinigung, die Eigenschaften und den Gebrauch einiger hochsiedender, organischer Flüssigkeiten. (Vgl. C. 1929. I. 3012.) Es werden zunächst einige Dest. App. besprochen, bei denen der Weg des Dampfes bis zur Kondensation möglichst kurz, der Querschnitt des Dampfstroms möglichst groß gehalten ist zur Erzielung eines hohen Wirkungsgrades. Unter den zahlreichen untersuchten Fll. erwies sich Dibutylphthalat als besonders geeignet für den Gebrauch in kleinen Vakuumpumpen an Stelle von Hg. Ferner als "Gleitmittel" für Hg in Glasröhren, welches verhindert, daß der Meniscus einer Hg-Säule in Glas beim Steigen u. Fallen sich ungleichmäßig bewegt. Vff. empfehlen, hochsd. organ. Fll. in manchen Fällen an Stelle von Hg zu benutzen. (Journ. physical Chem. 34. 637 bis 653. März 1930. Kodak Lab.)

Josef Zahradniček, Messung der Aktivität der Radiumemanation mittels der Drehwaage. Vorl. Mitt. Es wird eine Methode zur Messung der Ra Em mittels einer Drehwaage angegeben, die sich von bekannten Meßmethoden des "Ionenwindes" dadurch unterscheidet, daß die benutzte Drehwaage vollständig in Metall eingeschlossen ist, u. daß kein Kondensator u. kein äußeres elektr. Feld benutzt wird. Das Kraftfeld

eines Ra Em-Präparats, das sich in der Nähe der Waage befindet, ist von solcher Richtung, daß der dem Präparat näher hängende Waagearm angezogen wird. Die Ablenkung der Waage aus der Gleichgewichtslage ist direkt proportional der elektrometr. gemessenen Aktivität des Präparats u. eine Funktion des Abstandes Präparat—Waage. (Ztschr. Physik 61. 719—24. 24/4. 1930. Brünn, Physikal. Inst. d. Masaryk Univ.)

Alfred Owens Ball, Die Messung von Dielektrizitätskonstanten organischer Flüssigkeiten. Vf. beschreibt sehr eingehend eine Wechselstrombrückenmethode zur Messung von DEE., da diese Methode vor den üblichen Resonanzmethoden den Vorzug hat, Absolutwerte zu liefern. Zugleich wird der Einfluß von Frequenz u. Temp. auf die DEE. untersucht. Die DEE. wurden bestimmt an Hexan, Bzl., Acetal, Chlf., Dimethylathylcarbinol, Toluol-Amylalkohol (Gemisch), Isobutylalkohol, o-Nitrotoluol, Nitrobenzol, ihre Temp.-Abhängigkeit bei Chlf., Nitrobenzol u. Benzonitril, die Beziehung zur Frequenz (bei 25°) bei Chlf. u. Nitrobenzol. (Journ. chem. Soc., London 1930. 570—96. April. London, College of Science.)

Henry S. Simms, Ein Apparat für Dialyse und Einengung. Beschreibung eines App., bei dem die Fl. in Kollodiumsäcken gegen k. W. dialysiert wird, während gleichzeitig durch vorgeschaltete Reservoire die Fl. unter Druck eingeengt werden kann. Das ganze System wird geschüttelt. In 3—4 Stdn. kann über 1 Liter Fl. auf wenige com eingedickt werden. (Journ. exp. Med. 51. 319—26. 1/2. 1930. Princeton, Rockefellerinst.)

Charles Spierer, Mehrseitige Beleuchtung im Dunkelfelde. Für biolog. ultramkr. Unterss. wird eine Vorr. beschrieben, die eine sukzessive oder gleichzeitige Benutzung von Beleuchtungsstrahlen ermöglicht, deren Apertur größer oder kleiner ist als die der Beobachtungsstrahlen. Diese Vorr., die in den Zeiss-Werken unter Leitung von Siedentoffen bergestellt wurde, besteht aus 1. einem Spezialobjektiv, das als Immersionsobjektiv mit Zentralspiegelung bezeichnet wird, u. 2. einem speziellen Dunkelfeldkondensor. Das Objektiv hat im Zentrum der Frontlinse einen winzigen Konkavspiegel, der durch Pt-Ablagerung gebildet ist. Dieser Reflektor wirft die Beleuchtungsstrahlen von kleiner Apertur, die das Objekt bereits von unten nach oben durchlaufen haben, nunmehr von oben nach unten auf das Objekt zurück, so daß die beiden hauptsächlichen Oberflächen des Präparats intensiv beleuchtet werden. Die Beobachtungsstrahlen hingegen werden von dem im Objekt gebeugten u. diffundierton Lichte gebildet. Der spezielle Kondensor besteht aus zwei konzentr. Systemen: 1. wie bei den gewöhnlichen Dunkelfeldkondensoren aus den reflektierenden Oberflächen, die den gewöhnlichen Dunkelfeldkondensoren aus den reflektierenden Oberflächen, die Apräparat in schräger Richtung mit Strahlen großer Apertur beleuchten; 2. aus einer im Zentrum des Kondensors befindlichen Linse, die ein Strahlenbüschel von sehr kleiner Apertur auf das Objekt wirft. Eben dieses Strahlenbüschel trifft auf den Zentralspiegel des Objektivs. Drei bewegliche Blenden dienen zur Regulierung der Beleuchtung. (Kolloid-Ztschr. 51. 162—63. April 1930. Triest.) WRESCHNER. W. Linnik, Eine Vorrichtung zur Betrachtung von Spektrogrammen. Es wird eine

W. Linnik, Eine Vorrichtung zur Betrachtung von Spektrogrammen. Es wird eine einfache Vorr. zur Betrachtung von Spektrogrammen, die aus einer Reihe paralleler Linien oder Streifen bestehen, beschrieben. Das Prinzip beruht darauf, daß, bei geeigneter Bewegung streng parallel den Linien oder Streifen der bis zur Sichtbarkeit der einzelnen Körner vergrößerten Aufnahmen, die Kornstruktur für das Auge verschwindet. (Ztschr. Physik 61. 700—02. 24/4. 1930. Leningrad, Opt. Staatsinst.)

H. Lundegårdh, Die quantitative Spektralanalyse als allgemeine mikrochemische Methode. Vortrag über die neueste Entw. der quantitativen Spektralanalyse mit prakt. Beispielen. (Svensk Kem. Tidskr. 42. 51—65. März 1930.) R. K. MÜLLER.

Pierre Urbain, Über eine quantitative Methode der spektrographischen Analyse. Zur Best. von Au-Spuren wird eine elektrolyt.-spektrograph.-mikrophotometr. Methode angegeben. Einer KAu(CN)<sub>2</sub>-Lsg. wird eine bekannte Ag-Menge zugesetzt [KAg(CN)<sub>2</sub>], dazu kommen noch einige Tropfen KCN, um die Absorption an den Gefäßwänden zu vermeiden. Die Gesamtkonz. an KCN soll ca. ½,0-n. betragen. Die so hergestellte Lsg. wird elektrolysiert, als Kathode dient ein Kohlenstäbchen von ca. 2 mm Durchmesser, als Anode ein Pt-Draht. Man arbeitet mit ca. 3 V u. 1 Milliamp., größere Stromdichten sind zu vermeiden, da sonst leicht Ndd. von AgO an der Anode entstehen können. Wegen der Kleinheit der Vers.-Gefäße muß die Fl. während der Elektrolyse bewegt werden; man setzt das Gefäß auf die senkrechte Achse eines rotierenden Motors. Nach ca. 4 Stdn. ist alles Au u. Ag auf dem Kohlestäbchen niedergeschlagen, das Stäbchen wird getrocknet u. zur Erzeugung eines Funkenspektrums verwendet.

Mit Hilfe eines Quarzspektrographen erhält man die von je einer Au- u. einer Ag-Linie gebildeten Dubletten: I. Au 2676 — Ag 2660, II. Au 2428 — Ag 2438, III. Au 3123 — Ag 3281, die mikrophotometr. ausgewertet werden. Aus dem Verhältnis Schwärzung der Au-Linie/Schwärzung der Ag-Linie läßt sich der Au-Geh. berechnen. Durch Ggw. von Fremdelementen, wie Mg, Ca, Si, Al, Fe etc., wird das charakterist. Schwärzungsverhältnis nicht merklich beeinflußt. (Compt. rend. Acad. Sciences 190. 940—42. 14/4. 1930.)

H. Seemann, Ein neuer Röntgenspektrograph mit absoluter Nullpunktsbestimmung ohne Teilkreis und das Nullpunktsverfahren nach Cornu. A. Nullpunktsmethode nach Cornu bei dem Spektrographen von Bragg-de Broglie. — B. Das Cornusche Nullpunktsverf. bei der Lochkameramethode. — C. Neues Nullpunktsverf. ohne Teilkreis bei der Lochkameramethode. — Diskussion der Fehlerquellen. (Ztschr. Physik 61. 416—34. 8/4. 1930. Freiburg i. Br.)

W. E. Doran, pH-Apparatur. Zeichnung u. kurze Beschreibung einer pH-Apparatur mit H<sub>2</sub>-, Kalomelelektrode, Potentiometer, Spiegelgalvanometer (Skala geeicht in pH-Einheiten). (Proceed. physical Soc., London 42. 289—90. 15/4. 1930. Cambridge Instrument Co.)

Arao Itano, Tabellen der  $p_H$ -Werte, die den mit der Hydro-Chinhydron-, Chinhydron-, Wasserstoff- und Antimonelektrode gegen  $^1/_{10}$ -n. und gesättigte KCl-Kalomelund Chinhydronnormalelektrode gemessenen elektromotorischen Kräften entsprechen. Vf. gibt eine Reihe von Tabellen, aus denen man zu bei 18° gemessenen EKK.-Werten die zugehörigen  $p_H$ -Werte entnehmen kann, außerdem Korrektionstabellen für andere Tempp. (Ber. Ohara-Inst. landwirtschaftl. Forsch. 4. 199—253. 1929. Kuraschiki, Japan.)

Arao Itano und Satiyo Arakawa, Untersuchung über Biilmanns Chinhydronelektrode. IV. Vergleichende Studie über die Chinhydron- und die Hydro-Chinhydronelektrode. (III. vgl. C. 1927. II. 1507.) Die Chinhydronelektrode ist einfach im Gebrauch u. gibt befriedigende Resultate, wenn die Ablesung sofort nach dem Zusammenstellen der Elektrode vorgenommen wird. Die Hydro-Chinhydronelektrode gibt, auch bei Ggw. von Glucose, A., Ammoniak, bei  $p_{\rm H} < 7$  prakt. dieselben Werte, bei  $p_{\rm H} > 7$  durchweg niedrigere. (Ber. Ohara-Inst. landwirtschaftl. Forsch. 4. 255—64. 1929. Kuraschiki, Japan.)

N. A. Tananajew und N. A. Lasarkewitsch, Die Oxalatmethode zur Titerstellung des Hyposulfits mittels Borax. Nach einer 6—7 Stdn. dauernden Behandlung mit HCl, BaCl, u. Oxalsäure wird das Hyposulfit in Soda übergeführt, welche dann mit einer Säure titriert wird, deren Titerstellung mit Borax vorgenommen wurde. Auf diesem Umwege gelingt es, den Titer des Hyposulfits mit Borax zu bestimmen. (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 61. 1909—12. 1929. Kiew, Lab. f. analyt. Chem. d. Polytechn. Inst.)

Giovanni Calvi, Ein neuer Apparat zur Bestimmung der Kohlensäure der Luft nach der Methode von Lunge und Zeckendorf. Mittels einer kleinen Metallpumpe von 70 ccm Vol. wird Luft, deren Verunreinigungen durch etwas Watte zurückgehalten werden, in eine Na<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>-Lsg. von bekannter Konz., die mit Phenolphthalein als Indicator gefärbt ist, gedrückt. Durch den CO<sub>2</sub>-Geh. der Luft wird die Lsg. entfärbt. Aus einer Tabelle ersieht man den quantitativen Zusammenhang zwischen der Zahl der Pumpenstöße bis zur Entfärbung der Lsg. u. dem CO<sub>2</sub>-Geh. der zu prüfenden Luft. (Industria chimica 4. 773—74. 1929.)

H. B. Meller, Das Kapnometer, ein Apparat zur Messung der Luftverunreinigung. Das Kapnometer (griech. kapnos, Rauch) besteht im wesentlichen aus einer photoelektr. Zelle. Der vom Mellon-Institut angegebene App. enthält eine verstellbare Lichtquelle, einen Empfänger u. Verstärker u. eine Anzeigevorr. Der App. wird durch Tageslicht oder künstliche Beleuchtung nicht beeinflußt. (Science 71. 344—45. 28/3. 1930. Mellon-Inst.)

#### Elemente und anorganische Verbindungen.

John G. Fairchild, Die volumetrische Fluorbestimmung vermittels Ferrichlorid. Es werden die Bedingungen festgestellt, unter denen sich die Best. von F' durch Fällung mit FeCl<sub>3</sub>-Lsg. u. Titration des überschüssigen FeCl<sub>3</sub> mit KJ u. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fehlerfrei gestaltet. Als Ergebnis werden für verschiedene F'-Mengen empfehlenswerte Bedingungen angegeben (Tabelle im Original). Am Schluß wird eine Anleitung

zur Best. von F in Mineralien gegeben. (Journ. Washington Acad. Sciences 20. 141 bis 146. 19/4. 1930. U. S. Geological Survey.) KLEMM.

A. Suchier, Zur Analyse der Rohphosphate. Methode zur Best. des P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Geh. in Rohphosphaten von 25—38%, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Geh. durch Fällen als Molybdat, Lösen u. neuerliches Fällen als MgNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub>. (Ztschr. angew. Chem. 43. 313—14. 12/4. 1930. Aussig, Ver. f. chem. u. metallurg. Produktion.)

L. WOLF.

A. P. Dunajew, Analyse eines Gemisches der Säuren des Phosphors. (Vgl. C. 1930. I. 1012.) Die Rk. der Bldg. von Molybdänblau ist nur der Orthophosphorsäure eigen, die nach dieser Rk. unmittelbar im Gemisch mit Pyro-, Metaphosphorsäure, phosphoriger u. unterphosphoriger Säure bestimmt werden kann. Die Genauigkeit der colorimetr. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-Best. entspricht der gravimetr. Methode. (Journ. angew. Chem. [russ.: Shurnal prikladnoi Chimii] 3. 105—20. 1930.)

T. Callan und R. T. Parry Jones, Ein neuer Typ von Quecksilberkathodenzellen zur Bestimmung kleiner Mengen Arsenik. Abbildung u. Querschnittszeichnung der von Messrs. Baird and Tatlock Ltd. in London zu beziehenden Geräte, bei denen eine Pergamentmembran als Diaphragma dient. (Analyst 55. 90—92. Febr. 1930.) Gd.

T. Callan und S. G. Clifford, Die Bestimmung von Arsenik. Der Bericht des Sub-Committee für die Best. von Arsenik, Blei u. anderen giftigen Metallen in Lebensmittelfarben für die Vereinheitlichung von Analysenmethoden behandelt die zweckmäßigste Ausführungsform der Zers. der organ. M., Dest. des Arsens u. dessen endgültige Best., u. gibt eine genaue, ins Einzelne gehende Arbeitsvorschrift an. (Analyst 55. 102—09. Febr. 1930.)

GROSZFELD.

Trifon Ugarte, Systematischer schneller Trennungsgang für einige seltene Elemente. Vf. beschreibt ein Verf., das ermöglichen soll, Be, Nd, Pr, Ce, Zr, Th, Y, Er nebeneinander nachzuweisen. (Chemia 7. 251—252. Febr. 1930.) WILLSTAEDT. Hermann Mende, Zur volumetrischen Kohlenstoffbestimmung in schwer verbrenn-

Hermann Mende, Zur volumetrischen Kohlenstoffbestimmung in schwer verbrennbaren Eisen- und Stahllegierungen. Der Zuschlag von Flußeisen bei schwer verbrennbaren Substanzen (vgl. ZINDEL, C. 1930. I. 1659) wurde vom Vf. schon vor dem Krieg im Versuchsamt der Reichsmilitärfiskus-Artilleriewerkstatt in Dresden verwandt. Flußeisen als Katalysator wird seit 7 Jahren im Laboratorium der Sächs. Gußstahlwerke Döhlen, Freital, benutzt. (Chem.-Ztg. 54. 317. 23/4. 1930. Dresden.) Jung.

werke Döhlen, Freital, benutzt. (Chem.-Ztg. 54. 317. 23/4. 1930. Dresden.) Jung. S. Glasstone und J. C. Speakman, Die quantitative Analyse von Mischungen von Nickel und Kobalt. Elektrometr. Titrationen von Ni- u. Co-Lsg. mit KCN bei Verwendung von Ni- u. Co-Indicatorelektroden führten entgegen MÜLLER u. SCHEUTTIG (C. 1924. II. 89), die verschiedene komplexe Cyanidionen bei Co annehmen, zu dem Ergebnis, daß die theoret. Grundlage der Titration nach Rupp u. Pfennig (C. 1910. I. 1643) wohl begründet ist. Gewöhnliche Titrationen zeigten die Genauigkeit des Verf. u. die Möglichkeit, selbst ½6-n. KCN-Lsg. bis herab zu 0,01-mol. Co- oder Ni-Lsg. zu titrieren. Zur Best. von Co in Ggw. von Ni ist am besten die Oxydation nach Engle u. Gustavson (C. 1918. I. 658), wobei zur Titration des Co(OH)3 von den von Willard u. Hall (C. 1923. II. 221) empfohlenen Mitteln am besten KJ in folgender Form geeignet ist: 5 ccm der Lsg. mit 0,0005—0,005 g Co wurden im 300-ccm-Kolben mit 0,5 g Na-Perborat, 10—15 ccm 2-n. NaOH u. etwa 15 ccm W. 10 Min. gekocht u. unter der Leitung gekühlt. Dazu kamen 10 ccm 0,1-n. KJ-Lsg., einige Krystalle Soda (zwecks CO2-Entw. bzw. Austreibung des O2) u. 10—15 ccm 8-n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Die Flasche blieb bis zur klaren Lsg. stehen. Dann wurde mit 0,02-n. Thiosulfatlsg. titriert u. schließlich das Ergebnis eines Blindvers. (0,04 ccm) abgezogen. (Analyst 55. 93—102. Febr. 1930. Sheffield, Univ.)

A. Th. Küchlin, Über eine neue maßanalytische Kupferbestimmung. Die Cu-Lsg.

A. Th. Küchlin, Über eine neue maßanalytische Kupferbestimmung. Die Cu-Lsg. wird mit auf Jod eingestellter Zinnchlorürlsg. im Überschuß versetzt, der Überschuß mit J zurücktitriert. (Rec. Trav. chim. Pay-Bas 49. 151—52. 15/1. 1930. Delft, Techn. Hochsch., Org.-chem. Labor.)

R. SCHMIED.

Hochsch., Org.-chem. Labor.)

I. P. Alimarin, Uber die Bestimmung von Eisenoxydul in Spinell enthaltenden Gesteinen. Für die FeO-Best. in Spinellen u. Korunden eignet sich am besten die Methode von MITSCHERLICH, beruhend auf Zers. des feingepulverten Materials mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> unter Druck bei 200—250° u. Titrieren der Lsg. mit KMnO<sub>4</sub>. (Mineral. Rohstoffe [russ.: Mineralnoje Ssyrje] 5. 372—376. 1930.)

SCHÖNFELD.

A. M. Dymow, Rasche Methode zur Kieselsäurebestimmung in Aluniten. Vf. hat für techn. Kontrollanalysen ausreichend genaue Resultate erhalten bei der Best. der SiO<sub>2</sub> durch Schmelzen des Alunits in Porzellantiegeln mit KHSO<sub>4</sub>, Aufnahme der Schmelze in verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + HCl bei 70° (Kochen ist infolge eintretender Ti-Aus-

XII. 2.

scheidung zu vermeiden), Filtration, Auswaschen mit h. HCl, Trocknen u. Glühen des Nd. (Mineral. Rohstoffe [russ.: Mineralnoje Ssyrje] 5. 401—04. 1930.) Schönf.

## Organische Substanzen.

P. Dumont, Experimentelle Untersuchung der Methoden zur Bestimmung der Kresole. Die in der Literatur angegebenen Verff. zur Best. der Kresole werden nachgeprüft, Mängel durch Abänderungen zu beheben versucht. Auch um die Ausarbeitung neuer Verff. bemüht sich Vf. Er gelangt zu folgenden Ergebnissen: Die Einw. von Br auf die 3 Kresole verläuft verschieden; man kann sie so leiten, daß o- u. p-Kresol in die Dibromverb., m-Kresol in die Tribromverb. übergehen. Zur Best. eines einzelnen Kresols in einer Lsg. kann die bromometr. Titration demnach herangezogen werden, nicht aber zur Best, eines Gemisches der Isomeren in einer Lsg. Dagegen kann man den Geh. eines reinen Gemisches an m-Kresol bromometr. ermitteln. Ein Verf. zur colorimetr. Best. von o-Kresol im Gemisch der Isomeren als Bromverb. wird angegeben. Die Einw. von Jod läßt sich nicht zur Titration der Kresole benutzen; durch Jodierung nach v. Hübl kann m-Kresol colorimetr. bestimmt werden, wenn seine Isomeren abwesend sind. Die Best. der Kresole nach anderen chem. Verff. führt nicht zu befriedigenden Werten. Von physikal. Verff. geben gute Werte die Dest. mit Wasserdampf u. die Extraktion mit einem Lösungsm., das nachher verdampft wird; Vf. bevorzugt hier das Verf. von VANDEVELDE (Ann. Chim. analyt. Chim. appl. 1913. 351). Zur Best. von m-Kresol im Gemisch der Isomeren eignet sich gut das Verf. von RASCHIG (gravimetr. Best. als Trinitro-m-kresol) in der Ausführungsform von QVIST (C. 1925. I. 1772). (Journ. Pharmac. Belg. 12. 1—4. 21—27. 41—45. 65—67. 87—92. 2/2. 1930. Lüttich, Pharm. Inst. d. Univ.) HERTER.

D. Krüger und E. Tschirch, Der Nachweis der Essigsäure. Die bekannten Rkk. auf Essigsäure werden krit. besprochen u. fehlende Angaben bzgl. Empfindlichkeit u. Störung durch andere Stoffe durch eigene Verss. ergänzt. — FeCl<sub>3</sub>-Rk.: Bei Zusatz von 1 ccm 1/2-n. FcCl3-Lsg. zu 5 ccm in einem Reagensglas befindlicher Na-Acetatlsg. ist, von oben gegen einen weißen Untergrund betrachtet, bei 4 mg Essigsäure eben noch ein Farbunterschied gegen ein acetatfreies Kontrollgemisch wahrnehmbar, der aber nicht charakterist, ist u. sich z. B. nicht von der Farbvertiefung beim Vermischen von 1 ccm 1/2-n. FeCl3-Lsg. u. 5 ccm 1-n. K2SO4 oder bei geringer Erhöhung des pH unterscheidet. — Die Blaufärbung mit o-Phthalaldehyd u. NH3 (vgl. Seekles, C. 1924. I. 2518): 0,3 ccm einer bei Zimmertemp. gesätt. Lsg. von o-Phthalaldehyd wurden mit 5 ccm <sup>1</sup>/<sub>300</sub>-n. NH<sub>3</sub> 1 Stde. im Dunkeln stehen gelassen u. zu 0,3 ccm des Gemisches kleine Mengen verd. Essigsäure zugesetzt; es entwickeln sich langsam blaue bis blaugrüne Färbungen, die nach höchstens 1 Stde. ihre maximale Intensität erreichen u. dann längere Zeit prakt. unverändert bleiben; kochbeständig. Bei Zusatz der Essigsäure unmittelbar nach dem Vermischen der o-Phthalaldehydlsg. mit  $NH_3$  ist die Farbintensität unter sonst gleichen Bedingungen dauernd geringer. Freie Mineralsäure verhindert die Blaufärbung. Unter Abänderung der Menge des o-Phthalaldehyd-NH3-Gemisches, der Menge u. Konz. der Essigsäure u. des Verhältnisses o-Phthalaldehyd: Essigsäure ergab sich die Empfindlichkeit zu ca. 5 mg Essigsäure; bei kleineren Mengen gelbgrüne Färbungen, die sich von essigsäurefreien, aber größere Mengen freier Mineralsäuren enthaltenden Kontrollen nicht unterscheiden lassen. — Rk. von BENEDICT (Amer. Chem. Journ. 32 [1904]. 480): Sehr empfindlich gegen kleine Mengen von Salzen, deren Ggw. die [H'] vermindert; daher geben die Homologen der Essigsäure, sowie andere schwache Säuren, deren vollständige Entfernung durch einmalige Fällung der Ag-Salze nicht gelingt, die Rk. ebenfalls. - Sämtliche bekannten makrochem. Essigsäurerkk. sind uncharakterist., sehr empfindlich gegen Störungen durch andere Stoffe u. zum Teil auch wenig empfindlich. Hinweis auf die Vorteile des von den Vff. nachgeprüften mikrochem, Nachweises (C. 1930. I. 1189). (Chem.-Ztg. 54. 42-44. 11/1. 1930.) KRÜ.

#### Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

A. C. Sessions, Methode zur Bestimmung des anorganischen Stickstoffs in getrocknetem Pflanzengewebe. Der App. besteht aus einer "Batterie" von 300 ccm-Kochflaschen, deren jede mit einer der üblichen Gasabsorptionsflaschen verbunden ist. Das bei 95° im elektr. Ofen getrocknete u. fein gemahlene Pflanzenmaterial wird mit 15 g NaCl, 3—4 g Devarda-Mischung u. soviel NaOH versetzt, daß die Lsg. etwa ½-1, ist. Mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe wird zunächst ein langsamer Luftstrom, später ein lebhafter, 12 Stdn. lang durch das System gesaugt u. das ausgetriebene

NH<sub>3</sub> mit Methylrot in der Absorptionsflasche titriert. Vergleiche mit der direkten Extraktion des grünen Gewebes ergaben die Brauchbarkeit des Verf. (Soil Science 29. 285—89. April 1930. New Jersey Agric. Exp. Stat.)

TRÉNEL.

Robert Fischer und Erich Linser, Der mikrochemische Nachweis geringer Mengen von Arbutin und Urson in Pflanzen. Zum Nachweis von Arbutin u. Urson in geringen Mengen Pflanzenmaterial wird dies nach der Behandlung mit HCl u. Trocknung mit Ä. extrahiert, der Verdunstungsrückstand des Ä. der Mikrosublimation unterworfen im Sublimat Hydrochinon bzw. Urson durch den F. u. durch chem. Rkk. nachgewiesen. (Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 268. 185—90. März 1930.

Innsbruck, Pharmakognost. Inst. d. Univ.) HERTER. Margaret Kerly, Die Löslichkeit des Glykogens. Zur Verbesserung der Mikromethode von Pflüger zur Best. von Glykogen in tier. Geweben untersucht Vf. die Löslichkeit von Glykogen verschiedener Herkunft in W. u. wss. A. u. den Einfluß von Elektrolyten. Es besteht ein Unterschied zwischen Präparaten, die mit W. extrahiert sind u. solchen, die durch Extraktion mit 60% ig. sd. KOH bereitet wurden. Letztere sind in W. etwas stärker l. u. ihre Auflösung erfolgt wesentlich rascher als die der anderen. Die nicht mit KOH behandelten Präparate enthalten erhebliche Mengen von N u. P, die sich weder durch Umfällen mit A., noch durch Dialyse oder Behandlung mit 4% ig. Trichloressigsäurelsgg. entfernen lassen. Dagegen sinkt der N-Geh. sehr erheblich beim Kochen mit 60%, ig. KÖH. Die Löslichkeit u. Auflösungsgeschwindigkeit ändert sich im umgekehrten Sinne wie der N- u. P-Geh. — Löslichkeit von Miesmuschelglykogen (nicht mit KOH gekocht) in W.: Bei 0° 16%, bei 20° 17,7%, bei 37° mindestens 40°/<sub>0</sub> (gelatiniert). — Glykogen aus Froschmuskeln. Löslichkeit in W. bei 20° 14,9°/<sub>0</sub>. Glykogen aus Kaninchenleber: Löslichkeit in W. bei 20° 21°/<sub>0</sub>. — Bzgl. der Löslichkeit in wss. A. vergleiche Tabellen u. Kurven im Original. Bei der Best. des Glykogens nach Pflüger erfolgt die Extraktion desselben mit 60% ig. KOH. Es empfiehlt sich, dieselbe mit Trichloressigsäure (40% ig.) zu neutralisieren, weil dadurch die Löslichkeit in 66% ig. A. am wenigsten erhöht wird. Noch geringer ist die Beeinflussung der Löslichkeit durch KCl, doch fällt dies bei der Abscheidung des Glykogens mit aus. — Die Mutterlaugen der Glykogenfällung aus Extrakten von Muskelgewebe enthalten außer Glykogen scheinbar noch andere nach der Hydrolyse noch reduzierende Substanzen in wechselnder Menge. (Biochemical Journ. 24. 67 bis 76. 1930. London, Univ.)

Vintila Ciocalteu, Über die Spezifität des Phenolreagenses bei der Bestimmung des Tyrosins in den Eiweißstoffen. (Compt. rend. Soc. Biol. 101. 198—99. 1929.) WAD. Vintila Ciocalteu, Über den Einfluß von Niederschlägen auf die Proportionalität und auf die Entwicklung der Färbung bei colorimetrischen Bestimmungen. Der Zusatz von Li-Sulfat verhindert die Bldg. von störenden Ndd. bei der Best. des Tyrosins nach der Methode von FOLIN-LOONEY. (Compt. rend. Soc. Biol. 101. 216—18. 1929.)

G. Zickgraf, Chlorophyllpräparate und Luminescenzanalyse. (Vgl. C. 1930. I. 2457.) Die rote Fluorescenz unter der Analysenlampe gibt nur Chlorophyll, nicht aber das — therapeut. ebenso wirksame — Chlorophyllin, das in den Spezialitäten der Firma Dr. E. Uhlhorn & Co. enthalten ist. (Apoth.-Ztg. 45. 361. 22/3. 1930. Biebrich, Dr. E. Uhlhorn & Co.)

J. P. Spruyt, Eine Untersuchung über eine colorimetrische Methode zur Prüfung von Reis auf Silberhäutchen- (Antiberiberivitamin-) Gehalt. Vf. gibt eine Methode an zur colorimetr. Best. des Antiberiberivitamins in Reis. Die durch Extraktion mit Salicylsäure, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Toluol enthaltendem W., bei gleichzeitiger Anwesenheit von Norit, erhaltene, ziemlich reine Vitaminlsg. wird mit Phosphorwolframsäure gefällt, in dem gut ausgewaschenen Nd. das W colorimetr. bestimmt. Die Werte stimmten mit denen des Tiervers. überein, sie waren auf 10% reproduzierbar; Vf. hält jedoch die Beibringung größeren Versuchsmaterials für erforderlich, bevor allgemein gültige Schlüsse bzgl. Standardisierung von Reis aus den Resultaten gezogen werden können. (Pharmac. Tijdschr. Nederl.-Indie 7. 90—109. Chem. Weekbl. 27. 298—304. 1/3. 1930. Weltevreden, Chem. Lab. d. Geneesk. Hoogeschool.)

Bruno Kisch, Eine kennzeichnende Farbenreaktion des Adrenalins und des Tyrosins. Die von Borberg (C. 1912. II. 1383) verwandte Nitritfarbrk. auf Adrenalin (Rotfärbung) wurde so modifiziert, daß sie den Nachweis des Adrenalins noch in einer Verdünnung 1:1 bis 2 Millionen gestattet. Mit derselben Rk. gelingt die Erkennung des Tyrosins bis zu einer Minimalkonz. 1:30 000, wenn die entstehende Violettfärbung

mit Amylalkohol ausgeschüttelt wird. — Die Rk. wurde vergleichend bei einer Reihe verwandter Stoffe ausgeführt; die entstehenden Farbstoffe zeigten bei bestimmten Gruppen der untersuchten Stoffe Indicatoreigg. (Biochem. Ztschr. 220. 358—69. 17/4. 1930. Köln a. Rh., Chem. Abt. d. physiol. Inst. d. Univ.)

M. Wagenaar, Beiträge zur mikroskopischen, mikrospektroskopischen und quantitativen Blutuntersuchung. Natriumsalicylat übt durch seine Ggw. einen günstigen Einfluß auf die Krystallisationsfähigkeit der TEICHMANNschen Krystalle aus. Die Darst. der Hämochromogenkrystalle ist fast immer der der TEICHMANNschen Krystalle vorzuziehen. Vf. gibt hierfür ein abgeändertes Reagens u. eine Methode zur Krystallisation kleiner Mengen auf einer Flachs- oder Hanffaser an, ferner eine einfache Methode zur Mikrokrystallanalyse mit Benutzung von Mikrocolorimetergläsern. Für die quantitative Blutanalyse durch Best. des Eiweißgeh. erwies sich das Verhältnis Eiweiß: Fe als brauchbarer diagnost. Faktor. Es zeigte sich ferner, daß die Widerstandsfähigkeit des Blutfarbstoffs viel größer ist, als in der Literatur angegeben. Die Bldg. des Hämochromogens eignete sich zur Ausarbeitung einer neuen colorimetr. Best. (Ztschr. analyt. Chem. 79. 101—13. 1929. Rotterdam.)

M. Le Blanc und O. Harnapp, Über die elektrometrische Bestimmung der Konzentration von Calciumionen. Vff. besprechen die bisherigen elektrometr. Verff. zur Best. der Konz. von Ca-Ionen mit Hinblick auf ihre Verwendbarkeit in der Biologie. Nach experimenteller Prüfung kommen Vff. zu dem Schluß, daß die von Corten u. Estermann (C. 1928. II. 1912) angegebene Elektrode: Zn/Zn-Oxalat/Ca-Oxalat/Ca-zur Messung der Ca-Ionenkonz. im Blute völlig ungeeignet ist, da sie eine viel zu lange Zeit zur Gleichgewichtseinstellung braucht u. dabei ein Teil der zu untersuchenden Ionen ausfällt. — Eine Formel zur Fehlerberechnung wird an anderer Stelle abgeleitet werden. (Ztschr. Elektrochem. 36. 116—17. März 1930. Leipzig, Univ.) KUTZELN.

werden. (Ztschr. Elektrochem. 36. 116—17. März 1930. Leipzig, Univ.) KUTZELN.
Al. Ionesco-Matiu und M. Vitner, Über die Bestimmung des Phosphors im Blut.
Die colorimetr. P-Best. nach BELL u. DOISY, modifiziert nach BORDEIANO (Glycin statt Hydrochinon) wird empfohlen. (Bull. Soc. Chim. biol. 11. 776—81. 1929.) PAAL.
Rogelio A. Trelles und Raul Ferramola, Über die Methoden zur Bestimmung

Rogelio A. Trelles und Raul Ferramola, Über die Methoden zur Bestimmung der Harnsäure im Blut. Vff. haben die bekannten Methoden zur Harnsäurebest. auf ihre Brauchbarkeit geprüft. Sie empfehlen für Bestst. in Vollblut (Blutplasma + Blutkörperchen) die Methode von BENEDICT (C. 1922. IV. 13). Für Bestst. in Plasma oder Serum ist nach Vff. die Methode von Flotow (Biochem. Ztschr. 176 [1926]. 178) der von BENEDICT überlegen. (Chemia 6. 175—80. Dez. 1929.) WILLSTAEDT.

der von Benedict überlegen. (Chemia 6. 175—80. Dez. 1929.) Willstaedt. W. W. Sawjalow und At. Walkowitsch, Klinische Methode zur quantitativen Bestimmung der Harnsäure im Blute. Das Blut wird wie für die Wassermann-Rk. entnommen. 0,5 com Serum werden mit 250 com W. verd. Die Best. der Harnsäure erfolgt nach 2 Modifikationen: 1. 1 com 10% jg. NaOH + 1 com 5% jg. ammoniakal. AgNO3 werden im Reagensglas mit dem verd. Serum überschichtet. Nach 1 Min. derscheint ein Ring von Jodtinkturfarbe, wenn das Blut 0,002—0,0025% Harnsäure enthält. Die Methode ermöglicht genaue Diagnose der Gicht bei purinfreier Diät. Bei purinhaltiger Diät wird das Serum solange mit W. verd., bis nach 1 Min. der braune Ring erscheint. — 2. Modifikation: In ein Reagensglas gießt man 1 com Serum u. 5 com W., in ein zweites Glas 5 com Harnsäurestandardleg. u. 1 com Lammserum. In beide Reagensgläser gibt man je 2 com NaOH u. ammoniakal. AgNO3 u. mischt durch. Nach 2—3 Min. vergleicht man die Färbung der Fil. u. verd. die Fl. im Standardglas, bis zum Ausgleich der Farben. (Jb. Univ. Sofia. Med. Fak. 7. 10 Seiten. 1928. Sep.)

Richard Ege und Jean Roche, Über die Bedeutung der Fällung bei der Bestimmung des Unvergärbaren im Blut. Bei der Best. der reduzierenden, nicht vergärbaren Anteile im Blut ist zu beachten: Die Gärung darf nicht länger als 1—2 Stdn. bei 37° dauern, die Hefe darf keine oder in ihrer Menge zu vernachlässigende reduzierendeBestandteile mit sich führen, der Hefezusatz muß so gewählt werden, daß im Filtrat der Eiweißfällung nicht fremde N-haltige Stoffe auftreten. Hefe, entsprechend 3—4 mg Trockensubstanz, ist für die Vergärung von 1 ccm Blut ausreichend u. entspricht allen Anforderungen. Werden 100 mg, wie von anderer Seite empfohlen, benutzt, so ist das Filtrat nach der Fällung mit Zn(OH)<sub>2</sub> wesentlich N-reicher als nach der Fällung mit Na-Wolframat, ein deistriges Filtrat sollte zur Zuckerbest. nicht benutzt werden. (Compt. rend. Soc. Biol. 102, 703—06, 29/11, 1929.)

WADEHN.

(Compt. rend. Soc. Biol. 102. 703—06. 29/11. 1929.) WADEHN. W. Poethke, Die Urtitersubstanzen des D. A.-B. 6. Feinkrystallines KHCO<sub>3</sub>, das nach D. A.-B. 6 durch Fällen mit A. oder nach SCHMITT (C. 1927. I. 2576) durch Um-

krystallisieren aus W. unter Rühren u. Durchleiten von  $\mathrm{CO}_2$  gereinigt u. dann im mit  $\mathrm{CO}_2$  gefüllten Exsiccator über  $\mathrm{H}_2\mathrm{SO}_4$  getrocknet ist, stellt eine ausgezeichnete Urtitersubstanz dar. Beim Einstellen von 0,1-n. Lsgg. berücksichtige man den Indicatorfehler, indem man eine der Endkonz. der Titration entsprechende Menge KCl-Lsg. mit Indicator u. Säure bis zur gewünschten Färbung versetzt u. diese Säuremenge von der bei der Einstellung verbrauchten abzieht. —  $K_2Cr_2O_7$  gibt Überwerte u. wird besser durch  $KBrO_3$  ersetzt, das gute Werte liefert. — NaCl eignet sich gut als Ursubstanz zum Einstellen von AgNO $_3$ ; beim Arbeiten nach Mohr oder Volhard ist der Indicatorfehler analog wie oben zu bestimmen, bei Verwendung von Adsorptionsindicatoren nach Fajans ist dies nicht erforderlich. — Die Vorschläge von Holdermann (C. 1927. II. 148) werden als teilweise umständlich u. ungenau abgelehnt. (Pharmaz. Zentralhalle 71. 257—63. 24/4. 1930. Leipzig.)

J. Rae, Die Bestimmung von Phenol in pharmazeutischen Zubereitungen. (Vgl. C. 1927. II. 2466.) Phenol läßt sich analog wie Kresole (l. c.) mit NaNO, colorimetr. bestimmen. Als Standardlsg, dient eine 1% ig. wss. Lsg. von Phenol. Der l. c. angegebene Zusatz von KOH fällt weg. Glycerin, A., Zucker, Borsäure, Borax, NaCl u. NaHCO3 stören nicht, wohl aber Oxydationsmittel, wie KClO3. (Pharmac. Journ. 124. 239—40. 8/3. 1930. Liverpool, CLAY & ABRAHAM, Ltd.)

J. Pritzker und Rob. Jungkunz, Über eine schnelle Methode zur Wasserbestimmung in Drogen, Gewürzen und Chemikalien. Ein einfacher App. zur Wasserbest. durch Dest. wird beschrieben u. abgebildet, der nur aus einem Aufsatz u. einem Einhängekühler besteht. Er gestattet das Arbeiten mit leichten Fll., wie Xylol, u. mit schweren, wovon Vff. Tetrachloräthan u. Perchloräthylen bevorzugen. Die Bestst. sind in längstens ½ Stde. beendet, die Resultate stimmen mit den im Trockenschrank oder Luftbad erhaltenen gut überein. Der App. ist zu beziehen von Dr. BENDER & Dr. HOBEIN, Zürich, Riedtlistraße 15. (Pharmac. Acta Helv. 5. 1—9. 1/2. 1930. Basel.) HERTER.

Johann Arnst, Lübeck, Tiegelhalter nach dem Patent 481 072, gek. durch einen oberhalb der Spitzen der einstellbaren Haltearme angeordneten Tragring für Kochflaschen u. dgl. mit untereinander durch eine Scheibe mit weiter Bohrung verbundenen Füßen, die beim Überstreifen der durchlochten Scheibe über das Brennrohr in zwischen den Haltearmen angeordnete durchlochte Nocken der Armstütze des eigentlichen Tiegelhalters gesteckt werden. — Der Halter soll auch zum Erhitzen von Kochflaschen benutzt werden können. Die Flamme schlägt oberhalb der Spitzen der ausgelegten Haltearme gegen den Boden des zu erhitzenden Gefäßes, so daß die Spitzen nicht wesentlich erwärmt werden. (D. R. P. 498 052 Kl. 421 vom 1/3. 1929, aug. 1/3. 1930. Zus. zu D. R. P. 481072; C. 1929. 11. 1952.)

Friedrich Dessauer, Frankfurt a. M., Verfahren zur qualitativen und quantitativen Analyse von Stoffen durch Strahlung mit Hilfe der durch die Strahlung ausgelösten charakterist. Elektronenemission, dad. gek., daß der zu untersuchende Stoff in der Ionisationskammer in einer solchen Form angeordnet wird, daß das Verhältnis der Ionisation durch die charakterist. Elektronenemission zur Luftionisation durch Primärstrahlung stark gegenüber einem Körper in kompakter Form vergrößert ist. — Nach den Unteransprüchen soll der zu untersuchende Körper in eine Form großer Oberfläche gebracht werden (Pulver, Netz oder Sieb). Durch die Vergrößerung der Elektronenemission ist man in der Lage, einfachere u. daher unempfindlichere Instrumente zur Messung zu verwenden. (D. R. P. 496 567 Kl. 21 g vom 10/6. 1926, ausg. 24/4. 1930.)

D. Peyrègne, Tableaux d'analyse chimique (Analyse qualitative). Caractères des métaux et des acides, recherche des ces corps dans les solutions et les substances solides. 6 ed. Paris: Vuibert 1928. (22 S.) 4°. fr. 6.50.

# H. Angewandte Chemie.

## I. Allgemeine chemische Technologie.

H. A. Kirsch, Neue Kraftquellen durch Ausnutzung der latenten Raumenergie des Wasser mittels "Druckelektrolyse". (Kohle u. Erz 27. 13—16. 3/1. 1930. Berlin.) BÖRNST.

J. Gould Coutant, Metalle für modernen Kesselbau. Eine Bekanntmachung mit den Mindestanforderungen an die mechan. Eigg. u. ihrer Bedeutung. (Blast

Furnace Steel Plant 18. 476-77. März 1930. New York City.) WILKE.

W. H. D. Sutherland, Moderne Mahl- und Pulverisierungsverfahren. Einige Bemerkungen über moderne Maschinen. Nur drei App. werden besprochen: der Schwunghammer-Pulverisator zum mittelfeinen Mahlen, die "Kek"-Mühle zum trockenen feinen Mahlen u. zum Mischen von Fll. u. die "Circulator"-Mühle zum feuchten Mahlen. Die näheren Beschreibungen sind in der Arbeit nachzulesen. (Chem. Age 22. 265—66. 22/3. 1930.)

—, Die Fabrikation von Trockeneis (fester Kohlensäure). Beschreibung der Anlage bei Newark (N. J.), in der täglich 30 t feste CO<sub>2</sub> aus Hüttenkoks erhalten werden. Hinweis auf weitere Literaturstellen, besonders über Herst. des Prod. aus Gärungs-CO<sub>2</sub>, Abb. von Trockeneisblöcken u. eines Trockeneis-Haushaltungskühlschranks. (Ztschr. Eis- u. Kälte-Ind. 22. 86—91. 1929.)

GROSZPELD.

John Cassiday, Sand als Kompressionsmittel in Kühleinrichtungen. Im Betriebe von SO<sub>2</sub>-Kühlanlagen hat sieh die Anwendung von "Sand" (Silicagel) bewährt. (Power **69**. 49—50. 1929.)

SPLITTGERBER.

A. O. Smith Corp., Milwaukee, V. St. A., Crack- und Destillierkessel, bestehend aus nahtlosen Gußstahlringen, die durch den elektr. Lichtbogen zusammengeschweißt sind. (E. P. 310761 vom 24/12. 1927, ausg. 29/5. 1929.)

DERSIN.

P. Stamberger, Budapest, Lösen von lyophilen Gelen, dad. gek., daß man die stark gequollenen Gele von der überschüssigen Fl. entfernt, hierauf auf ein Sieb, welches sich in einem geschlossenen Gefäß befindet, bringt. Da eine Verdampfung der Fl. nicht eintreten kann, tropft die im Gel befindliche Fl. ab, nach einigen Tagen wird das Gel in einer homogenen Lsg. erhalten. Diese Gellsg. kann man erhitzen u. eindampfen, ohne daß die Eigg. darunter leiden. Der durch Eindampfen erhaltene Trockenstoff geht viel leichter in Lsg. als das Ausgangsmaterial. (Ung. P. 95 930 vom 20/1. 1928, ausg. 15/11. 1929.)

Akt.-Ges. der Maschinenfabriken Escher Wyss & Cie., Zürich, Herstellung fester Kohlensäure. Das Verf. des Hauptpat. wird dahin abgeändert, daß die bei der Schnecbldg. sich entwickelnden CO<sub>2</sub>-Gase in den Kreislauf der zum Unterkühlen dienenden CO<sub>2</sub> vor ihrer Verdichtung eingeführt u. zusammen mit dieser verdichtet u. verflüssigt werden, worauf ein Teil der dabei entstandenen Fl. der fl. CO<sub>2</sub> beigemischt wird, aus der die feste CO<sub>2</sub> zu erzeugen ist. (Schwz. P. 137 132 vom 24/12. 1928, ausg. 1/3. 1930. Zus. zu Schwz. P. 131443; C. 1929. II. 1442.)

Soc. Industriale Macchine Pneumofore Rehsteiner & C., Turin, Abscheiden von fein zerstäubten Flüssigkeiten aus Gasen. Die mit fein zerstäubten Fll. gemischten Gase werden mit einer Geschwindigkeit von mehr als 15 m/Sek. durch als Reinigungsclemente dienende Kanäle hindurchgetrieben, die, gemessen in Richtung der größten lichten Weite u. der dazu senkrecht stehenden Richtung, in mindestens einer dieser beiden Richtungen eine maximale lichte Weite von höchstens 0,2 mm besitzen. (Schwz. P. 137 463 vom 28/9. 1928, ausg. 17/3. 1930. D. Prior. 4/10. 1927.) Drews.

P. H. Müller, Hannover, Krystallisieren. Beim Krystallisieren von Salzen aus Lsgg. im Vakuum werden die entweichenden Dämpfe des Lösungsm. in einer Kältoanlage kondensiert. (E. P. 325 650 vom 2/1. 1929, ausg. 20/3. 1930.)

DREWS.

H. O. Dering, Tregenna, Middlesex, Krystallisieren von Salzen. Man stellt zunächst eine h. übersättigte Lsg. des betreffenden Salzes in einem Gefäß mit glatter, zusammenhängender Oberfläche her, kühlt die Lauge, ohne sie zu bewegen, während man die Verdampfung an der Oberfläche verhindert. Alsdann wird unter Bewegung oder durch Impfen auskrystallisiert. Man erhält eine einheitliche Krystallmasse, jedoch ohne daß sich kompakte Ansätze an den Seiten oder am Boden des Gefäßes bilden. Zur Krystallisation nach diesem Verf. eignen sich besonders: Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, MgSO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>. (E. P. 325 757 vom 13/5. 1929, ausg. 20/3. 1930.)

DREWS.

Atlantic Refining Co., übert. von: Richard B. Chillas jr., Philadelphia, V. St. A., Kolonne zur fraktionierten Destillation, bei der die Zwischenböden aus mehreren Teilen bestehen. Zwischen diesen sind Durchtrittskanäle für die Dämpfe angeordnet, die von besonders geformten Deckplatten bedeckt sind, so daß sie sich bei Erhitzung gegeneinander ausdehnen können. (A. P. 1738036 vom 22/9. 1925, ausg. 3/12. 1929.)

Atlantic Refining Co., übert. von: Richard B. Chillas jr., Philadelphia, V.St.A., Kolonne für fraktionierte Destillation, bei der die Hauben, die die Übertrittsstutzen für die Dämpfe bedecken, in der Mitte mit einem Überleitungsrohr für die Fl. versehen

sind, das durch den Dämpfestutzen bis zum nächsten Boden herabreicht. (A. P. 1736 845 vom 25/2. 1926, ausg. 26/11. 1929.)

Westinghouse Electric & Manufacturing Co., Pennsylvania, übert. von: Andrew A. Kucher, Chester, V. St. A., Källemittel für Kompressionskällemaschinen, bestehend aus Schwefeldioxyd u. Ricinusöl. Das Öl bewirkt eine gute Schmierung der beweglichen Teile u. mischt sich gut mit  $SO_2$ . Vorteilhaft werden  $^1/_3$  Öl u.  $^2/_3$  fl.  $SO_2$  angewandt. (A. P. 1735170 vom 11/8. 1926, ausg. 12/11. 1929.) JOHOW.

Selden Co., Pittsburgh, übert. von: Alphons Otto Jaeger, Crafton, Pennsylvanien, Verfahren und Apparatur zum Wärmeaustausch bei exothermen katalytischen Reaktionen. Die Wärmeabfuhr findet durch ein Metall oder eine Metallegierung statt, deren Kp. bei Atmosphärendruck oberhalb der Arbeitstemp. liegt. Die Fl. wird durch Umlaufzirkulation in eine Nebenapp. mit Rückflußkühler geleitet, die unter Vakuum gesetzt ist, wobei ein Teil der Wärme der Fl. als Verdampfungswärme abgeführt wird. An Hand mehrerer Zeichnungen ist die App. in verschiedenen Ausführungsformen beschrieben. (E. P. 310 956 vom 6/4. 1929, Auszug veröff. 26/6. 1929. A. Prior. 4/5. 1928. F. P. 673 602 vom 20/4. 1929, ausg. 17/1. 1930. A. Prior. 4/5. 1928.) M. F. M.

A. Gáti, Budapest, Erhöhung der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit, dad. gek., daß man das zur Umsetzung erforderliche Gas im ionisierten Zustande verwendet. Dieses Verf. eignet sich besonders für reduzierende u. oxydierende Umsetzungen.

(Ung. P. 95 879 vom 25/8. 1927, ausg. 15/11. 1929.)

G. KÖNIG.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Ausführung von Hochdruckreaktionen mit Gasen, wie H<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>S u. dergl., die Metalle angreifen. Man sotzt dem
Gas geringe Mengen solcher Stoffe zu, die bei der Rk.-Temp. fl. sind, so daß das Metall des App. mit einer dünnen Fl.-Haut bedeckt wird. Beispiel: Durch eine Hochdruckschlange aus Siemens-Martinstahl leitet man bei 470° unter 200 at. Druck H<sub>2</sub>, der je cbm 1 kg eines von 200—325° sd. Mittelöles, dem 5°/0 eines hochsd. Paraffins zugesetzt sind, enthält, so daß das Öl im Innern der Spiralen von oben nach unten läuft. Nach Beendigung der Druckhydrierung zeigt das Material bei der mikrophotograph. Unters. keine Veränderung. (F. P. 674 457 vom 2/5. 1929, ausg. 29/1. 1930. D. Prior. 24/5. 1928.) DERSIN.

Hirsch, Kupfer- und Messingwerke, Akt.-Ges., Deutschland, Verfahren und Vorrichtung zur Durchführung chemischer Reaktionen, gegebenenfalls bei hohen Tempp. u. Drucken. Die zu erhitzenden Stoffe werden, bevor sie in Rk. treten, mittels Körper, die eine gute elektr. Leitfähigkeit besitzen u. sich innerhalb eines elektromagnet. Feldes befinden, erhitzt u. gerührt. Diese Körper können gleichzeitig katalyt. wirksam sein. Auch können andere die Rk. verbessernde Mittel, z. B. photochem. u. elektrochem. verwendet werden. (F. P. 677 898 vom 5/7. 1929, ausg. 15/3. 1930. D. Prior. 6/7. 1928.) HORN.

Enzyklopädie der technischen Chemie. Hrsg. von Fritz Ullmann. 2., neubcarb. Aufl. Lfg. 24. Bd. 5, S. 481-640. Berlin, Wien: Urban & Schwarzenberg 1930. 4°. RM. 8.-.

## II. Gewerbehygiene; Rettungswesen.

Gustav Ryba sen., Die Verwendungsmöglichkeit von Fillergeräten im allgemeinen und des Kohlenoxydfilters im besonderen in der Grube. Für Verwendung in der Grube müssen Filtergeräte grundsätzlich ausscheiden, weil die Restluft des Filtergerätes infolge des geringen Sauerstoffgeh. der Grubenräume für die Einatmung ebenfalls viel zu wenig Sauerstoff enthält. (Ztschr. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 25. 128—30. März 1930. Teplitz-Schönau.)

SPLITTGERBER.

Eduard Lohmann, Der Schutz der Arbeitnehmer und der Nachbarschaft in der Rauchwarenindustrie vom Standpunkt des Chemikers aus. Die Arbeit befaßt sich mit dem Schutz des Arbeitnehmers (Gefahren der Zurichterei, Färberei, Bleicherei u. ihrer Verhütung) u. dem Schutz der Umgebung (Geruchsbelästigung, Abwasserfrage). (Zentralblatt Gewerbehygiene Unfallverhüt. 17. 99-106. April 1930. Dresden, Ge-SPLITTGERBER. werbeaufsicht.)

-, Gesundheitsgefahren bei der Kunstseideherstellung. Teil I. Es wird erörtert, welche Schädigungen bei der Herst. von Viscose-, Nitrocellulose- u. Celluloseacetatsowie Kupferseide auftreten können. (Rayon Record 4. 414—15. 18/4. 1930.) SÜVERN. Lochtkemper, Versuche zur Differentialdiagnose der Silikose im Röntgenbild und

eine Untersuchung über die Gefährdung der Sandstrahlbläser. Die in die Lungen ge-

langenden Quarzteilchen können bei Sandstrahlbläsern lange Zeit, ohne erkennbare akute Entzündung hervorzurufen, liegen, entwickeln aber dann noch Spätwrkgg. — Die Gefährdung ist fünfmal so hoch als die der übrigen Arbeiter im Schwerindustriebezirk. Vf. empfiehlt als wirksames Schutzmittel die Verwendung von Stahlkies, da Stahlstaub keine so schweren Lungenveränderungen hervorruft u. seine Verwendung in geschlossenen Putztrommeln möglich ist. (Arch. Gewerbepathologie u. Gewerbehygiene 1. 271—302. 14/2. 1930. Landesversich.-Anst. d. Rheinprov.) F. MÜLLER.

Böttrich, Grundsätzliches zur Beurteilung von Bleilähmungen. Die Zeit der gänzlichen Arbeitsunfähigkeit eines an Bleilähmung Erkrankten kann meist ganz kurz bemessen werden u. braucht gewöhnlich nicht über wenige Wochen hinauszugehen. (Zentralblatt Gewerbehygiene Unfallverhüt. 17. 93—94. April 1930. Hagen.) SPL. Claude A. Bulkeley, Grundzüge der Luftkonditionierung. Die Bedeutung der

Claude A. Bulkeley, Grundzüge der Luftkonditionierung. Die Bedeutung der relativen Luftfeuchtigkeit für viele Industrien wird kurz erörtert u. das psychrometr. Verf. zur Ermittlung der Luftfeuchtigkeit erklärt, das durch eine vom Vf. entworfene u. wiedergegebene Karte erleichtert wird. Weitere techn. Einzelheiten im Original. (Chem. metallurg. Engin. 36. 734—36. Dez. 1929.)

Imperial Chemical Industries Ltd., England, Füllung für Gasmasken. Ein oder mehrere Alkaliperoxyde werden mit einem Flußmittel, wie NaOH, u. gegebenenfalls einem Katalysator, wie MnSO<sub>4</sub>, gemischt u. bei 300—400° gesintert. Die Erzeugnisse werden gekörnt u. die pulverförmigen Anteile von neuem gesintert u. gekörnt. (F. P. 677 234 vom 24/6. 1929, ausg. 5/3. 1930. E. Prior. 23/7. 1928.) KÜHLING.

### III. Elektrotechnik.

Jean Cournot, Der Einfluß der Behandlung von Stählen mit komplexen Phosphatlösungen und Firnis auf ihre elektrische Isolierfähigkeit. (Vgl. C. 1928. I. 749.) Weiche Stahlblechplatten, die mit Phosphatlsgg. behandelt waren, wurden mit dünnen Schichten von isolierendem Firnis oder Bakelit überzogen u. auf ihre Isolierfähigkeit geprüft. Die Phosphatbehandlung in Verb. mit einem Bakelitüberzug (0,15—0,20 mm) bewährte sich gut, vor allem auch im feuchten Zustande. (Compt. rend. Acad. Sciences 190. 934—36. 14/4. 1930.)

F. Niethammer, Glasisolatoren. Durch Laboratoriumsunterss. u. durch Umfragen wurde ermittelt, daß Glasisolatoren besser isolieren als Porzellan, eine bessere Durchschlagspannung u. die gleiche Überschlagspannung besitzen. Die große Sprödigkeit des Glases trat aber hindernd hervor. Die dielektr. Verluste u. der Verlustwinkel sind bei beiden Stoffen gleich, doch wachsen die Verluste bei Glas rascher mit der Temp. Das Glas hat noch den Nachteil leichtester Korrodierbarkeit, hat aber den großen Vorteil der Durchsichtigkeit. Die Glasisolatoren haben sich in Italien, Frankreich, den Vereinigten Staaten u. in trop. Ländern gut bewährt. (Glastechn. Ber. 7. 588—89. März 1930. Prag.)

Ernest O. Lawrence und E. Edlefsen, Eine intensive Quelle zur Erzeugung von kontinuierlichem, ultraviolettem Licht. Vff. beschreiben eine W.-gekühlte H<sub>2</sub>-Entladungsröhre, die eine ultraviolette Lichtquelle darstellt, von viel größerer Intensität als ähnliche, früher benutzte App. (Rev. seient. Instruments 1. 45—48. Jan. 1930. Berkeley, Univ. of California.)

Jean Alas, Frankreich, Elektrolyseapparat. Das Diaphragma ist stark porös u. enthält im Innern eine Aushöhlung, durch die die Ersatzfl. zugeleitet wird. Die Wandungen des Diaphragmas sind nur wenige Millimeter dick. Benutzt man Zement als Diaphragmamaterial, so erhält man die erforderliche Porosität, indem man dem Zement pulverförmige, leicht auswaschbare Stoffe zugibt, z. B. NaCl, S, Benzolsulfosäure u. a. (F. P. 677 573 vom 18/5. 1929, ausg. 12/3. 1930.)

Franz Lawaczeck, München, Elektrodenanordnung für elektrolytische Zersetzungszellen, in denen die mit Durchbrechungen versehenen Elektroden dicht aneinander gestellt sind, dad. gek., daß die Elektroden an den einander benachbarten Seiten am Arbeiten durch ein Isoliermittel verhindert sind, das an der Abdichtung des Gefäßes unbeteiligt ist. — Die Anordnung bezweckt den inneren Widerstand der Zelle möglichst gering zu halten, d. h. bei großer Oberfläche der Elektroden den Stromweg zu verringern u. dabei eine scharfe Trennung der entwickelten gasförmigen Prodd. (H<sub>2</sub> u. O<sub>2</sub>) zu ermöglichen. Die Unteransprüche betreffen besondere Ausgestaltungsformen

der Elektroden, um eine weitere räumliche Auseinanderführung der entwickelten Gase herbeizuführen. (Oe. P. 117 009 vom 23/11. 1925, ausg. 25/3. 1930.) GEISZLER.

August Bültemann, Dresden, Verfahren zur Herstellung elektrischer Hochspannungsisolierstoffe, dad. gek., daß während des Herstellungsprozesses die in den Ausgangsstoffen enthaltene Luft entfernt, u. durch indifferente Gase, z. B. N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> o. dgl. ersetzt wird. — Bei der Verwendung von Zellstoff, Papier, Baumwolle, Asbest u. a. Ausgangsstoffen als Isoliermaterial werden diese mit dem fl. Bindemittel versetzt u. aus der angefeuchteten M. die Luft durch Absaugen entfernt u. durch die indifferentem Gase ersetzt. Der nachfolgende Formungsprozeß muß, um ein erneutes Eindringen von Luft in die M. zu verhüten, möglichst rasch nach der Luftentfernung erfolgen. Eine Zers. des Isolierstoffes durch sich unter der Einw. des elektr. Feldes bildendes Ozon aus der eingeschlossenen Luft soll verhindert werden. (D. R. P. 496 814 Kl. 21 c vom 10/2. 1926, ausg. 24/4. 1930.)

Allgemeine Elektrizitätsgesellschaft, Berlin, Verfahren zum Reinigen von Isolatoren, insbesondere Porzellanisolatoren, dad. gek., daß konz. HF verwendet wird. — Nach den Unteransprüchen soll eine Konz. von 75—80% HF verwendet werden. Die Gegenstände sollen in die Fl. nur eben eingetaucht u. dann mit W. abgespült werden. Durch die Anwendung von HF in hoher Konz. wird ein Angriff der Glasur u. der Metallteile vermieden. Die Reinigung ist wirkungsvoll u. erfordert nur kurze Zeit. (D. R. P. 496 739 Kl. 21c vom 30/5. 1929, ausg. 25/4. 1930.)

496 739 Kl. 21c vom 30/5. 1929, ausg. 25/4. 1930.)

Henry J. Lorang und Frank J. Kuna, St. Louis, V. St. A., Heizwiderstand für Wasser, bestehend aus einer Legierung von 68,75% Sb, 21,75% Pb, 6,25% Sn, 19/16% Zn u. 19/16% Cu. Die Legierung wird durch Zusammenschmelzen ihrer Bestandteile in Ggw. von MnO<sub>2</sub> u. Borax erhalten. (A. P. 1753 748 vom 24/12. 1928, ausg. 8/4. 1930.)

H. Sims, N. Samuel und F. Schulman, Toronto, Canada, Galvanisches Element. Die Elektroden bestehen aus akt. Kohle oder einem anderen Stoff, der durch den Elektrolyten nicht angegriffen wird u. der die beim Entladen des Elementes auftretenden Gase aufzunehmen vermag. Die Elektroden werden durch eine poröse Platte getrennt. Diese Platte u. die Elektroden werden mit dem Elektrolyten, der aus einer Säure, einer Base oder einer Salzisg. bestehen kann u. dem kolloidale Stoffe beigefügt sein können, getränkt. (E. P. 315 209 vom 11/9. 1928, Auszug veröff. 4/9. 1929. Prior. 9/7. 1928.)

"Diamco" Akt.-Ges. für Glühlicht, Berlin, Ableitung für die positiven Pole galvanischer Elemente, dad. gek., daß sie aus passivem Fe, insbesondere Cr-haltigem Fe besteht. — Die Ableitungen unterliegen nicht der Korrosion durch den Elektrolyten u. gewähren auch auf die Dauer sicheren Kontakt. (D. R. P. 495 798 Kl. 21b vom 23/12. 1928, ausg. 10/4. 1930.)

Société an. Le Carbone, Levallois-Perret, Frankreich, Bleiakkumulator, gek. durch eine akt. M., die aus einem Gemisch von Bleipulver oder einem Bleioxyd in Pulverform mit einem porösen leitenden Körper in Form von Körnern besteht, der eine geringe Dichtigkeit, aber ein großes Absorptionsvermögen für Gase besitzt u. für Fll. prakt. undurchlässig gemacht ist, derart, daß er im Verlaufe des Akkumulatorbetriebes sein Absorptionsvermögen für Gase beibehält. — Nach den Unteransprüchen soll als poröser leitender Körper Holzkohlenpulver verwendet werden, das der Einw. von Dämpfen von Fettkörpern, wie KW-stoffen, ausgesetzt wird, um es für Fll. prakt. undurchlässig zu machen. Während der Ladung des Sammlers sollen die frei werdenden Gase von der akt. M. absorbiert werden. Bei der Entladung werden die Gase wieder wirksam. (D. R. P. 496 712 Kl. 21b vom 1/1. 1925, ausg. 28/4. 1930. F. Prior. 14/6.

Gould Storage Battery Co. Inc., übert. von: Rufus N. Chamberlain, New York, Masse zu Behältern für elektrische Sammler. Etwa 33% Petroleumasphalt, 17% Gilsonit (eine Asphaltart aus Utah), 28% Bimsstein u. 22% säurefester Asbest werden in einem beheizten Gefäß gemischt, bis die M. halbfl. ist u. durch Druck in die gewünschte Form gebracht. Die Behandlungstemp. liegt zwischen 170 u. 230%. Die aus der M. hergestellten Behälter sind in chem. u. mechan. Hinsicht widerstandsfähig u. besitzen ein schönes Ausschen. (A. P. 1755 500 vom 25/9. 1925, ausg. 22/4. 1930.) GEISZL.

British Thomson Houston Co. Ltd., London, übert. von: D. M. Moore, East Orange, New Jersey, Elektronenröhre mit einer hohlen zylinderförmigen Anode, in der die Kathode eingelassen u. von ihr durch eine dünne Schicht von Isoliermaterial getrennt ist. Das Isoliermaterial begrenzt die Glühfläche der Kathode auf einen be-

stimmten Raum. In der Kathode selbst können Aussparungen angebracht sein, die die Glühfläche noch weiter beschränken. Die Stromzuführung kann durch einen gewöhnlichen Lampensockel geschehen. Man kann diese aber auch seitlich anordnen. Als Gasfüllung kann man Ar oder Ne, letzteres mit einem Geh. von 20% He u. 0,5% Ar verwenden. Der Gasdruck soll 30 mm betragen. Als Material für die Anode wird Al, Mg, Fe, Cu oder Ni, für die Kathode Al oder Mg empfohlen. (E. P. 315 369 vom 12/7. 1929, Auszug veröff. 4/9. 1930. Prior. 12/7. 1928.)

General Electric Co. Ltd., Lodon, übert. von: Patent-Treuhand-Ges. für

elektrische Glühlampen, Berlin, Elektronenröhre. Die Elektroden werden durch Sintern einer Mischung eines oder mehrerer Metalle mit nicht metallischen Substanzen, die eine hohe Elektronenemission besitzen, hergestellt. Als Metalle kommen in Frage: Fe, Ni oder auch W u. Mo, als nichtmetallische Substanzen die Oxyde, Silicate der Alkalien, alkal. oder seltenen Erden, wie z. B. Th, Ce, La, Didym. Als Füllung können Edelgase, aber auch gewöhnliche Gase, oder Mischungen beider mit oder ohne Zumischung von Metalldämpfen verwendet werden. (E. P. 315 386 vom 14/2. 1929, Auszug veröff. 4/9. 1929. Prior. 13/7. 1928.)

General Electric Co., Ltd., London, übert. von: Patent-Treuhandges. für elektrische Glühlampen, Berlin, Elektronenröhre. Die Entladung in einer gas- oder dampfgefüllten Lampe wird durch ein Rohr aus einem hochschmelzenden elektr. leitendem Material — vorzugsweise einem Metall, z. B. W — geführt, das mit Öffnungen im Mantel versehen ist. Das Rohr kann aus perforiertem Blech oder Drahtgeflecht hergestellt sein. Es wird durch Muffen aus Ni oder Mo mit den Behältern aus Quarz oder MgO, welche die Elektroden umschließen, verbunden. In den Elektroden sind an den gegenüberliegenden Enden Aussparungen angebracht, in denen sieh leicht Elektronen emittierende Stoffe befinden. Gegen seitliche Elektronenemission sind die Elektroden durch Isoliermaterial geschützt. Als Füllgas werden N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> oder Edelgase empfohlen. (E. P. 315 391 vom 21/3. 1929, Auszug veröff. 4/9. 1929. Prior. 14/7. 1928.)

British Thomson-Houston Co., Ltd., London, übert. von: E. E. Charlton, Entladungsröhre. Alkalimetalle werden in eine Entladungsröhre gebracht, indem man die Elektrode oder eine Metallplatte oder einen Draht oder einen anderen Träger mit einer Substanz, die Alkalimetalle aufzunehmen u. sie beim Erhitzen freizugeben vermag, überzieht. Cs u. Rb werden z. B. durch einen Überzug aufgenommen, der aus einer kolloidalen Suspension von Graphit in W. hergestellt wurde. Bei einem Gleichrichter wird z. B. die innere Oberfläche der Anode mit dieser Suspension eingestrichen. Das Rohr wird evakuiert u., um die Metallteile von occludierten Gasen zu befreien. Zur Entw. von Cs-Dämpfen wird ein in der Röhre befindliches Gemisch von CsCl u. Ca in einem Ni-Behälter durch Hochfrequenzströme erhitzt. Die Cs-Dämpfe verbinden sieh z. T. mit den Restgasen in der Röhre. Der Überschuß wird durch den Graphit-überzug aufgenommen u. beim Betrieb der Röhre verdampft, sodaß eine Metalldampfatmosphäre entsteht. (E. P. 319 686 vom 28/8. 1929, Auszug veröff. 20/11. 1929. Prior. 26/9. 1928.)

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, übert. von: Gilles Holst, Gottfried Bruno Jonas und Albert Bouwers, Eindhoven, Holland, Antikathode für Entladungsröhren, bestehend aus einem unten verschlossenen Rohr aus einer Cr-Fe-Legierung, in dessen Boden der zur Emission von Röntgenstrahlen dienende Metallblock, vorzugsweise aus W, eingelassen ist, u. in das ein Metall, das die Wärme gut leitet, vorzugsweise Cu, eingegossen wird. Nach vorsichtiger Abkühlung wird der W-Block im Boden des Rohres durch eine kon. Bohrung nach außen freigelegt u. außerdem in dem Cu-Block eine Bohrung für das Kühlrohr angebracht. Es wird auf die angegebene Weise eine feste Verb. zwischen dem Cr-Fe-Mantel u. dem W-Block hergestellt. Außerdem kann man die bei Betrieb der Röhre entwickelte Wärme leicht ableiten. (A. P. 1754716 vom 8/3, 1926, ausg. 15/4, 1930. Holl. Prior. 17/4, 1925.)

vom 8/3. 1926, ausg. 15/4. 1930. Holl. Prior. 17/4. 1925.)

Erich F. Huth G. m. b. H., Berlin (Erfinder: H. J. Spanner, Berlin-Wilmersdorf), Elektronenaktive Schicht auf Kathoden von Entladungsgefäβen, dad. gek., daß sie außer den bekannten Erdalkalioxyden noch Fluoride der Erdalkalien zusätzlich enthält. 2. dad. gek., daß einem Oxyd der bekannten akt. Metalle in Pulverform ein ebenfalls in Pulverform befindliches Fluorid der akt. Metalle, z. B. BaF₂ zugesetzt wird u. beide, in Breiform auf den Träger aufgebracht, einer Temp. ausgesetzt werden, bei der das Fluorid schmilzt. — Es sollen harte Überzüge beliebiger Dicke erzeugt werden können. (D. R. P. 496 888 Kl. 21g vom 8/3. 1924, ausg. 29/4. 1930.) GEISZL.

British Thomson-Houston Co., London, übert. von: H. F. Mesick, Schenectady, und K. T. Bainbridge, New York, *Photoelektrische Zelle*. In einer Vakuumröhre wird zunächst Ag zur Verdampfung gebracht u. auf der Glaswand in dünner Schicht niedergeschlagen. Dabei wird ein bestimmter Teil der Oberfläche als Fenster zum Einlaß der Lichtstrahlen in die Zelle unbedeckt gelassen. Das Ag wird durch Einlaß einer gewissen Menge von Luft in die Röhre oxydiert, unter Erhitzung des Überzugs durch Hochfrequenzströme auf etwa 360°. Wenn eine bestimmte Oxydationswrkg. erreicht ist, wird die Röhre wiederum ausgepumpt u. dann in dieser Cs, Rb, K oder Ca zur Verdampfung gebracht. Das verdampfte Metall schlägt sich auf dem Silberoxydüberzug nieder. Darauf erhitzt man den Nd. wiederum auf ca. 300° u. pumpt die hierbei frei werdenden Metalldämpfe ab. Der Überzug wird als Kathode geschaltet. Die in dieser Weise hergestellten Zellen sollen eine doppelt so hohe Lichtempfindlichkeit besitzen, als die besten Kaliumhydridzellen mit hohen Vakuen. Außerdem sind sie weniger empfindlich gegen Temp.-Schwankungen, als die bekannten lichtempfindlichen Zellen. Nach dem Zusatzpatent soll der in der Zelle befindliche Alkalimetalldampf durch einen Überzug aus kolloidalem C auf einer Ni-Scheibe, die sich in der Röhre befindet, absorbiert werden. (E. P. 303 476 vom 13/12. 1928, Auszug veröff. 27/2. 1929. Prior. 4/1. 1928 u. E. P. 319 734 [Zus.-Pat.] vom 4/9. 1929, Auszug veröff. 20/11. 1929. Prior. 27/9. 1928.)

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, Holland, Photoelektrische Zelle. Auf der Unterlage für die lichtempfindliche Elektrode wird zunächst eine Zwischenschicht u. dann erst die lichtempfindliche Schicht aufgetragen. Für die lichtempfindliche Schicht wird Cs oder ein anderes Alkalimetall empfohlen. Die Zwischenschicht soll aus einer Metallverb. bestehen, die nicht in der Unterlage vorhanden ist. Hierfür kommen Halogenverbb., z. B. CaF. oder Oxyde, z. B. MgO in Frage. Die Zwischenlage soll das Cs oder die anderen Alkalimetalle eichter absorbieren, als die Unterlage. Sie kann durch Spritzen, Anstreichen oder Niederschlagen aus der Dampfform aufgebracht werden. (E. P. 319 650 vom 26/2. 1929, Auszug veröff. 20/11. 1929. Prior. 25/9. 1928.)

# IV. Wasser; Abwasser.

Karl Kißkalt und Maximilian Knorr, Die Gefährdung von Diluvialquellen und ihre Untersuchung mit Uranin und Kochsalz. Bei Unterss. von Quellen mit Uranin oder Kochsalz kann beobachtet werden, daß die Stoffe schubweise herauskommen u. unter Umständen erst nach Monaten erscheinen. Dementsprechend kann das W. gut oder ungenügend filtriert sein. Hygien. Urteile dürfen auf Grund solcher Unterss. allein nicht gefällt werden. (Arch. Hygiene 103. 349—64. April-Mai 1930. München, Hygien. Univ.-Inst.)

SPLITTGERBER.

Otto Regel, Zur Praxis und Kontrolle der Speisewasserreinigung. Die BLACHERschen Methoden der Härtebest. u. Reinigungskontrolle für Kesselwasser werden besprochen u. die Einführung des Begriffs vom Gradäquivalent für die Unterss. wird empfohlen. (Braunkohle 29. 169—74. 1/3. 1930. Halle a. S.)

BÖRNSTEIN.

J. H. Walker und L. F. Collins, Versuche mit Zeolith und Säure in Beacon St. Plant. 3<sup>1</sup>/<sub>2</sub>-jährige Erfahrungen mit der Säure- u. Zeolithbehandlung des Kesselspeisewassers zeigen die Notwendigkeit, besonders auf Korrosionsverhütung, ausreichende Regeneration der Zeolithmasse u. hinreichenden Wasserumlauf zu achten. (Power 71. 552—55. April 1930. Beacon St. Plant-Detroit, Edison-Co.) Splittgerber.

Fr. Sartorius und W. Ottemeyer, Die Entfernung störender Substanzen im Trinkwasser. II. Teil. Fortsetzung der Verss. (C. 1929. II. 2924) durch Sonderunterss. der einzelnen akt. Kohlenarten. (Gesundheitsing. 53. 227—34. 12/4. 1930.) Spl.

Charles P. Hoover und James M. Montgomery, Entfernung von Carbonathärte durch Kalkenthärtung bis zur theoretischen Grenze. Im Anschluß an eine frühere Veröffentlichung (C. 1929. II. 1574) wird mitgeteilt, daß sich bei einer Löslichkeit von CaCO<sub>3</sub> bis zu 20 mg/l u. von Mg(OH)<sub>2</sub> bis zu 1 mg/l durch entsprechende Wahl des Kalküberschusses eine fast theoret. vollständige Enthärtung erreichen läßt, wenn das W. eine kaust. Alkalität von etwa 40 mg/l aufweist. (Journ. Amer. Water Works Assoc. 21. 1218—24. 1929. Columbus [Ohio], Water Softening and Purification Works, bzw. Piqua [Ohio], Water Works.)

Leroy Forman, Mangan in der Wasserversorgung von New Jersey. Es werden an Hand ausführlicher Tabellen die Ergebnisse mitgeteilt, die mit verschiedenen Behandlungsarten (Koagulation, Chlorierung) zur Entfernung von Mn aus Oberflächen, Brunnen- u. Quellwasser erzielt worden sind. (Journ. Amer. Water Works Assoc. 21. 1212—17. 1929. Trenton, N. Y., State Depart. of Health.) SPLITTGERBER.
D. R. Wood und E. T. Illing, Die Sterilisation von Meerwasser durch Chlor.

Da Meerwasser Bromide enthält, wurde geprüft, ob diese vielleicht die Sterilisation solchen W. (für Badezwecke) durch Cl<sub>2</sub> beeinträchtigen oder Reizwrkgg. besonders auf das Auge ausüben. Es zeigte sich aber an Lsgg. von  $Br_2$  in Leitungswasser entsprechend 0,15—0,45 Teilen auf 1 Million W., gegen B. coli, daß  $Br_2$  mindestens so wirksam ist wie  $Cl_2$ . Bei 0,35 Teilen  $Br_2$  war auch in 15 Min. keine Augenreizung nachzuweisen, so daß das W. für Badezwecke verwendbar ist. Der  $Br_2$ -Geschmack konnte erst bei 0,45 Teilen Br. eben, bei den kleineren Konzz. nicht wahrgenommen werden. (Analyst 55. 125—26. Febr. 1930. Somerset County Lab.) GROSZFELD.

A. Clinton Decker und H. G. Menke, Wasserbehandlung mit chloriertem Eisensulfat. Nicht nur für den früher (C. 1930. I. 3225) beschriebenen Fall der Behandlung von gefärbtem W., sondern auch ganz allgemein für die Aufbereitung irgendwie verunreinigten W. eignet sich die Anwendung von chloriertem Eisensulfat. (Amer. Journ. SPLITTGERBER. publ Health. 20. 357-64. April 1930.)

Wo. Olszewski, Das neue Chlor-Silberungsentkeimungsverfahren in Verbindung mit dem Chlor-Kupferungsverfahren. Zur Entkeimung von Wasser, besonders für Badeanstalten, empfiehlt Vf. eine Verb. der Chlorung mit der oligodynam. Entkeimung mittels Cu u. Ag. Auch für Wasserwerke, die mit Oberflächenwasser arbeiten, dürfte sich das Verf. eignen, um die Vermehrung von Algen in Kläranlagen usw. zu verhindern. (Pharmaz. Zentralhalle 71. 161-62. 13/3. 1930. Dresden.)

A. Heiduschka, Das neue Chlor-Silberungsentkeimungsverfahren in Verbindung mit dem Chlor-Kupferungsverfahren. (Vgl. vorst. Ref.) Algen u. Wasserbakterien gewöhnen sich schnell an Gifte, insbesondere an Cu; Vf. befürchtet daher, daß sich das angegebene Verf. zur Bekämpfung von Algen nicht bewähren wird. (Pharmaz. Zentralhalle 71. 263. 24/4. 1930. Dresden.)

A. Kufferath, Zur Abwasserbeseitigung. Die Betriebserfahrungen in Belebtschlammanlagen deutscher Großstädte mit dem zuerst in Essen-Rellinghausen eingeführten kombinierten Umwälzverf. (Preßluft + Rührwerk) lassen dies Verf. dem Hundverf. gleichwertig erscheinen. (Chem.-Techn. Rdsch. 45. 358 bis 359. 23/4. 1930. Berlin.)

SPLITTGERBER.

Josef Jaskólski, Alte und neue Wege in der Behandlung von Zuckerfabriksabwässern. Nach Besprechung der in einer Zuckerfabrik anfallenden Abwasserarten werden die in der Vyskover Zuckerfabrik im vorigen Jahre mit der Abwasserchlorung gewonnenen Erfahrungen erörtert. (Ztschr. Zuckerind. cechoslovak. Republ. 53. 503-10. 519-24. 31/5. 1929. Vyškov.) SPLITTGERBER.

Chester T. Mc Gill, Elgin, Illinois, Verfahren und Apparatur zum Enthärten von Kesselspeisewasser, darin bestehend, daß nur ein Teil des W. durch den Enthärter geschickt wird, der sich mit dem anderen Teil des nicht enthärteten W. in dem Boiler vereinigt. Die ausgefallenen u. suspendierten Verunreinigungen werden mechan. abgetrennt u. evtl. wird das W. durch chem. Zusätze noch weiter gereinigt. An Hand mehrerer Zeichnungen ist die App. zur Durchführung des Verf. beschrieben. (A.P. 1742714 vom 29/8. 1927, ausg. 7/1. 1930.) M. F. MÜLLER.

J. Kovacs, Sopron (Ungarn), Lösungsmittel für Kesselstein, dad. gek., daß man in die sd. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. rohes Fichtenfett einträgt u. dann stark eindickt. (Ung. P. 96 205 vom 10/1. 1928, ausg. 2/11. 1929.)

G. KÖNIG.

G. R. Bruton, London, Mittel zur Verhinderung der Kesselsteinbildung, bestehend aus Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>. (E. P. 325 099 vom 12/2. 1929, ausg. 6/3. M. F. MÜLLER.

Rudolf Adler, Tschechoslowakei, Sterilisieren von Wasser mittels Cl2 u. durch Überleiten des Cl.-haltigen W. über Kohle, die von Zeit zu Zeit mit oxydierenden Mitteln, Alkalien, Sauren, Erdalkalisalzen behandelt wird, um die Mellogene zu zerstören oder aufzulösen, die sich allmählich auf der Oberläche der Kohle durch die Einw. des Cl. gebildet haben. Die Kohle wirkt dabei nach folgenden Gleichungen: C + 2H<sub>2</sub>O + 2Cl<sub>2</sub> = 4HCl + CO<sub>2</sub> oder C + 2NaClO = 2NaCl + CO<sub>2</sub>. (F. P. 677 671 vom 1/7. 1929, ausg. 13/3. 1930. Tschech. Prior. 2/8., 30/8. u. 14/9. 1928.) M. F. Mü. Oscar Adler und Rudolf Adler, Karlsbad, Tschechoslowakei, Sterilisieren von Wasser mittels Cl<sub>2</sub>. Das Cl<sub>2</sub>-haltige W. wird über Substanzen geleitet, die die in dem

W. gel. Schwermetallverbb. ausscheiden, z. B. MnO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Erdalkalicarbonate, u. die in pulvriger oder körniger Form oder auf Trägersubstanzen, wie Sand, Bimstein, Zeolithe, niedergeschlagen verwendet werden, u. dann über Kohle, um das überschüssige Cl<sub>2</sub> in Cl-Ionen überzuführen. (A. P. 1750 561 vom 11/6. 1928, ausg. 11/3. 1930. Tschech. Prior. 13/6. 1927. F. P. 35 429 vom 12/6. 1928, ausg. 10/3. 1930. Tschech. Prior. 13/6. 1927. Zus. zu F. P. 626817; C. 1928. I. 105.) M. F. M.

Robert Stumper, Die physikalische Chemie der Kesselsteinbildung und ihrer Verhütung. Stuttgart: F. Enke 1930. (51 S.) 40. = Sammlung chemischer u. chemisch-techn. Vorträge. N. F. H. 3. M. 4.80; f. Abonnenten M. 4.—.

## V. Anorganische Industrie.

Bruno Waeser, Technische Fortschritte der anorganischen Chemie im Jahre 1929. (Metallbörse 20. 733—34. 789—90. 845—46. 901—902. 957—58. 1014—16. 7/5. 1930. Berlin.)

I. E. Adadurow und G. K. Boreskow, Ein gegen Wasserdampf und Kontaktgifte beständiger Vanadiumkatalysator für die Schwefelsäurefabrikation. (Vgl. C. 1930. I. 1192.) Einen hochwirksamen Katalysator für Kontakt-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erhielten Vff. durch portionsweise Zugabe von verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (bis zur Neutralisation) zu einem Gemisch von K-Vanadat u. -Stannat u. K- oder Na-Silicat; der Nd. wird zu kleinen Zylindern geformt, getrocknet u. bis zur Kontakttemp. ausgeglüht u. mit SO<sub>2</sub> gesätt. Er wird dann so fest, daß eine Gefahr des Zerstäubens nicht mehr besteht. Die Kontaktmasse enthält vor dem Kontaktprozeß 29,1% SiO<sub>2</sub>, 12,6% SnO<sub>2</sub>, 7,4% VO<sub>5</sub>, 11,2% SO<sub>2</sub>, nach dem Kontaktprozeß 23,3% SiO<sub>2</sub>, 9,9% SnO<sub>2</sub>, 5,2% VO<sub>5</sub>, 29,4% SO<sub>2</sub>. Die Kontaktmasse ergibt bei 400% 99,6% Umwandlung in SO<sub>3</sub>. Die Umwandlungskurve dieses "S t a n n o z e o l i t h - V - K a t a l y s a t o r s" liegt unterhalb von 400% niedriger, als die Kurve des Pt u. des V - Z e o l i t h s (ohne Sn). Bei 400—600% liegt aber die Umwandlungskurve des Sn-V-SiO<sub>2</sub>-Katalysators höher, als die der beiden anderen Kontaktmassen. As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Se, HCl, HF usw. sind ohne Wrkg. auf den Katalysator; durch W. Dampf wird er nicht angegriffen; infolgedessen kann auf das Vortrocknen der Gasgemische usw. verzichtet werden. (Journ. angew. Chem. [russ.: Shurnal prikladnoi Chimii] 8. 11—19. 1930. Odessa, Chem.-Radiolog. Inst.)

L. Wasilewski, A. Kaczorowski und S. Zabicki, Ammonsulfat aus Gips. Es

L. Wasslewski, A. Kaczorowski und S. Zadicki, Ammonsulat aus Gips. Es wird über ein halbbetriebsmäßiges kontinuierliches Verf. zur Gewinnung von (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aus CaSO<sub>4</sub> berichtet, das auf der gegenseitigen Einw. nach dem Gegenstromprinzip einer Suspension von NH<sub>3</sub> u. Gips u. von W.-Dampf u. CO<sub>2</sub> beruht. Der verwendete App. besteht aus einigen horizontalen Röhren mit Rührwerken, um die Suspension in Bewegung zu erhalten, u. zu verhindern, daß sich die eintretende M. zu schnell mit der im App. vorhandenen vermischt. Im App. wird ein Temp.-Anstieg von 14° beim Eintritt des NH<sub>3</sub>-Gipses auf ca. 120° beim Austrittspunkt der M. aufrecht erhalten; Druck 2—3 at. Beim Durchgang von 800 kg Aufschwemmung in 24 Stdn. u. Anwendung eines Gemisches von Gips mit 18°/0 ig. NH<sub>3</sub> im Verhältnis 50: 12 wurden 40°/0 ig. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lsgg. erhalten. Die Ausbeute des Gips-SO<sub>3</sub> betrug 96,5—98,5°/0, NH<sub>3</sub>-Verlust bis 0,2°/0. Das Endprod. enthält nur geringe Mengen Gips. (Przemysl Chemiczny 14. 150—58. 5/4. 1930. Warschau, Chem. Forsch.-Inst.) SCHÖNFELD. Robt. D. Pike, Verflüchtigung von Phosphor aus Rohphosphat. I. Versuche in

Robt. D. Pike, Verflüchtigung von Phosphor aus Rohphosphat. 1. Versuche in Tiegeln und Drehrohrofen. Bei Verss. im Laboratoriumsmaßstab (Graphittiegel) zeigt sich, daß durch Ggw. eines genügenden Überschusses von Kohle das Sintern eines Gemisches von Rohphosphat u. Sand, das für sich oder mit der zur Red. nötigen C-Menge gemischt zwischen 1300 u. 1400° schmilzt, noch bei 1650° vermieden werden kann. Voraussetzung dafür ist, daß die Stoffe fein gemahlen sind (Durchgang durch 200-Maschensieb), es genügt auch nicht die feine Mahlung der anorgan. Komponenten. Zur prakt. vollständigen Verdampfung des P ist eine Temp. von 1450—1500° erforderlich. Verss. im Drehrohrofen mißlangen zumächst infolge ungenügender Temp., weil die Rk. CO<sub>2</sub> + C = 2 CO zu viel Wärme verschlang. Diese Schwierigkeit ließ sich durch Zugabe eines O<sub>2</sub>-Überschusses zur Gebläseluft beheben. (Ind. engin. Chem. 22. 242—45. März 1930.)

Robt. D. Pike, Verflüchtigung von Phosphor aus Rohphosphat. II. Versuche zur Verflüchtigung von Phosphor und Kali in einem Hochofen. (I. vgl. vorst. Ref.) Es werden zwei Verss. in größerem Maßstab beschrieben, bei denen in einem Hochofen ein Gemisch

von Rohphosphat, Koks u. Wyomingit als Flußmittel mit an  $O_2$  angereicherter Luft  $(40-45^0/_0\ O_2)$  geblasen wurde. Es wurden im ersten (zweiten) Vers. 70,6 (66,8)  $^0/_0\ P_2O_6$ , 41,0 (46,9)  $^0/_0\ K_2O$  u. 39,9 (68,6)  $^0/_0\ Na_2O$  verflüchtigt, daneben wurde noch  $P_2O_6$  in Fe<sub>3</sub>P<sub>2</sub> u. in der Schlacke gefunden. Verss. in kleinerem Maßstab mit verschiedenen Schlacken zeigen, daß n. Hochofenschlacke die besten Ergebnisse verspricht. Die Schlacke sollte mit 1450–1500° abgezogen werden. Unter stark reduzierten Bedingungen wird P aus bas. Schlacken fast vollständig (bis zu 97°/<sub>0</sub>) entweichen, auch für die Verflüchtigung von K (bis zu 92°/<sub>0</sub>) sind bas. Schlacken erforderlich. Die Wirtschaftlichkeit des Verf. ist im wesentlichen abhängig von einem billigen  $O_2$ -Preis. (Ind. engin. Chem. 22. 344–49. April 1930.)

Robt. D. Pike, Verflüchtigung von Phosphor aus Rohphosphat. III. Betriebsberechnungen für einen Hochofen zur Verflüchtigung von Phosphor und Kali. (II. vgl. vorst. Ref.) Aus den Ergebnissen der vorst. beschriebenen Verss. stellt Vf. eine eingehende Kalkulation für einen techn. Betrieb des Verf. auf. Da die Red. des P. O. prakt. vollständig in der Rast des Hochofens erfolgt, ist es zweckmäßig, einen Öfen mit großem Rastvol., also flachem Rastwinkel, zu verwenden; um die nötige Wärme zu erzeugen, muß der Wind bis zu 30% an O. angereichert sein (eine weitere Steigerung auf 45% bringt nur geringe Brennstoffersparnis mit sich). Ferner muß eine sehr fl. bas. Schlacke angewandt werden. Die wirtschaftlichen Aussichten des Verf., die auch von billigem Koks u. billigem Flußmittel abhängen, werden mit der H2SO4-Aufbereitung der Rohphosphate verglichen. Da das neue Verf. noch bei einem Preis von 28,20 \$/t O2 bzw. (ohne Gutschrift für Kali) bei 15,07 \$/t O2 mit dem H2SO4-Verf. konkurrenzfähig wäre, gewinnen seine Aussichten bei der zurzeit für möglich gehaltenen Verbilligung des O2. (Ind. engin. Chem. 22. 349—54. April 1930. Emeryville [Calif.].) R. K. Mü.

S. Reginald Price, Die aktivierte Kohle "Acticarbone" und ihre technische Verwendung. (Vgl. C. 1930. I. 1413.) Bericht über das Verf. der Societé de Recherches et d'Exploitations Pétrolifères (C. 1927. II. 621) zur Herst. akt. Kohle ("Acticarbone") u. deren Verwendung als Absorptionsmittel für Bzn., Bzl., Lösungsmm. in der Gummi-, Reinigungs- u. Kunstseideindustrie usw. (Ind. Chemist chem. Manufacturer 6. 145 bis 148. April 1930.)

Antonio Gariglio, Ein Großkraftofen für die Produktion von Calciumcarbid und Eisenlegierungen. Die wirtschaftlichen Vorteile der elektr. Großkraftöfen werden erwähnt. Ausführlich beschrieben wird der Miguetsche Ofen, dessen Konstruktion im wesentlichen auf Verwendung nur einer beweglichen Elektrode beruht. (Industria chimica 6. 1139—43. Dez. 1929. Turin, elektrochem. Lab. der Ingenieurschule.) Weiss.

Josep Uhthoff, Technische Fabrikation von Natriumthiosulfat. Übersicht über die verschiedenen Verff. zur Darst. von Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, seine Krystallisation u. den Stand dieses Industriezweiges in Spanien. (Quimica e Industria 7. 85—90. April 1930.)

Junius D. Edwards und Ralph B. Mason, Gewinnung von Tonerde nach dem Säure- und dem elektrothermischen Verfahren. Nachdem die alkal. Verff., deren Typ der Bayerprozeß ist, im Novemberheft behandelt wurden, werden hier die sauren Verff., nach denen man Al besonders aus anderen als bauxitähnlichen Substanzen gewinnt, geschildert. Insbesondere werden auch die elektrotherm. Verff. diskutiert, von denen der "Dry Proceß" der Aluminium Co of America der wichtigste ist. Abb. u. Diagramme. (Chem. metallurg. Engin. 36. 730—33. Dez. 1929. Aluminium Co of America. New Kensington.)

N. M. Wittorf, Trennung des Aluminiumsulfats vom Eisen mit Hilfe von Alkohol. Tichwinsk-Bauxit gibt bei Behandlung mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> von 50° Bé (15°/<sub>0</sub> Überschuß) über 99°/<sub>0</sub> seines Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ab. Fällung der Lsg. des Al- u. Fe-Sulfats (19° Bé) mit A. führt zu einem Dekahydrat des Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, enthaltend 0,1°/<sub>0</sub> Fe. Nochmalige Fällung der 10,5°-Bé-Lsg. in verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (12,5 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pro 1) mit A. führt zu einem Präparat mit 0,0005°/<sub>0</sub> Fe. (U. S. S. R. Scient.-techn. Dpt. Supreme Council National Economy. Nr. 41. Transact. Inst. Econ. Mineral. Petrogr. Nr. 8. 5—16. 1924.) SCHÖNFELD.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Durchführung von Gasreaktionen mit Hilfe stiller elektrischer Entladungen. Man arbeitet bei solchen Tempp,, daß sich höchstens ein kleiner Teil des Rk.-Prod. an den Wandungen des Entladungsgefäßes kondensiert. Das Verf. eignet sich z. B. zur Herst. von  $H_2O_2$ . (Schwz. P. 137 202 vom 12/10. 1927, ausg. 1/3. 1930. D. Prior. 20/10. 1926.)

Marius-Paul Otto, Frankreich, Kühlung der Elektroden an Ozonisatoren. Die Hochspannungselektrode des Ozonisators bildet eine gerippte, frei in die Luft ragende Scheibe, wobei die Kühlrippen die Temp.-Regelung verursachen, ohne daß noch eine besondere Kühlung mit W. nötig wäre, Die Hochspannung wird durch eine auf den Rippen ruhende elastische Feder zugeführt. Die Niederspannungselektrode wird dagegen mit W. gekühlt. (F. P. 679 377 vom 13/12. 1928, ausg. 11/4. 1930.) DREWS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Paul Koppe, Neurössen), Gewinnung von reinem Schwefel aus Ammoniumpolysulfidlösungen. Weitere Ausbldg. des Verf. gemäß Pat. 428087 u. dessen Zusatz 457 221, dad. gek., daß man die Abscheidung des S aus den Polysulfidlsgg. in Stufen vornimmt. (D. R. P. 495 955 Kl. 12i vom 29/3. 1928, ausg. 22/4. 1930. Zus. zu D. R. P. 428087; C. 1926. II. 286.) DR.

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., Herstellung von kolloidalem Schwefel. Man läßt eine Lsg. von Ammoniumpolysulfid mit Schutzkolloiden über die innere Oberfläche eines vertikal oder geneigt angeordneten Zylinders fließen, wobei der Zylinder von W.-Dampf durchströmt wird. Der Zylinder kann gegebenenfalls rotieren. (F. P. 36 133 vom 21/11. 1928, ausg. 22/4. 1930. D. Prior. 28/11. 1927. Zus. zu F. P. 538470; C. 1922. IV. 1164.)

Herbert Brintzinger, Jena, und Rudolf Zünckel, Weimar, Herstellung von verdünnter, konzentrierter und rauchender Schwefelsäure aus Schwefeltrioxyd u. Wasserdampf, dad. gek., daß diese bei einer Temp. von etwa 200—350° zusammengebracht werden. (D. R. P. 496 832 Kl. 12i vom 15/6. 1928, ausg. 3/5. 1930.) Drews.

Wilhelm Schwarzenauer und Emil Schwarzenauer, Hannover, Herstellung von Stickstoffverbindungen mittels Druckinnenfeuerungen, 1. gek. durch eine Nebeneinanderschaltung der die nitrosen u. Verbrennungsgase verarbeitenden Einrichtungen (zur Oxydation, Absorption u. dgl.) zu den Einrichtungen, in denen die aus den diese Gase kühlenden Fll. entstehenden Dämpfe (z. B. zur Energieerzeugung) verarbeitet werden. 2. dad. gek., daß eine Dampfbldg. im Arbeitsraum der Druckinnenfeuerung aus der Kühlfl. für die Verbrennungsgase durch an sich bekannte Mittel hintangehalten wird. — Zwei weitere Ansprüche. Nach diesem Verf. werden Stickoxyde u. weiterhin Nitrate hergestellt (hierzu vgl. F. P. 622 266; C. 1927. II. 1880). (D. R. P. 461 636 Kl. 12i vom 3/3. 1927, ausg. 24/4. 1930.)

Carl Still, Recklinghausen, Verfahren zur getrennten Gewinnung des Ammoniaks und der Ammoniakverbindungen aus Gasen, insbesondere aus Destillationsgasen, durch Kühlen u. Verdichten der in dem Gas enthaltenen  $NH_3$ -Salznebel u. Auswaschen dieser Nebel aus dem Gas oberhalb des Taupunktes der Gase mittels des umlaufenden Kondensats in einem Strahlgebläse o. dgl., dad. gek., daß nach einer Waschung der Gase in dem Strahlgebläse oder in einem mit Verdichtungswrkg. arbeitenden Wascher mittels eines Teils des aus dem Gas ausgefallenen, vom Teer befreiten Kondensats, die Gase in einem Wascher, mittels des mit dem Gas aus der ersteren Vorr. mit eintretenden u. in dem letzteren zusätzlich ausfallenden Kondensats, bei einer tunlichst in der Nähe des Taupunkts der Gase liegenden u. genau innezuhaltenden Temp. so ausgewaschen worden, daß der gesamte Teer sowie die gesamten NH3-Salze in Form einer konz. Lsg., aus welcher nach der Trennung vom Teer die NH<sub>3</sub>-Salze gegebenenfalls unmittelbar auskrystallisiert werden können, aus dem Gas sich ausscheiden, während das restlos in dem Gas verbleibende freie NH3 in üblicher Weise entweder durch Tiefkühlung des Gases mit dem restlichen Teil des Gaswassers ausgeschieden u. aus diesem, aber ohne Kalkzusatz, abgetrieben oder unmittelbar mit dem Gas in den Säuresättiger geleitet wird. (D. R. P. 469 003 vom 24/6. 1923, ausg. 29/11. 1928.) DERSIN.

Firma Carl Still, Recklinghausen, Verfahren zur getrennten Gewinnung des Ammoniaks und der Ammoniakverbindungen aus Gasen, insbesondere aus Destillationsgasen, nach Patent 469 003, dad. gek., daß das h. gewaschene Gas in einem Kühler, in dem das Kondensat umläuft, soweit gekühlt oder je nach seiner Eintrittstemp. wieder soweit erwärmt wird, daß es den Kühler mit einer etwas über seinem Taupunkt liegenden Temp. verläßt. — Der in dem Kühler ausfallende Teer soll durch  $NH_3$ -W. ausgelaugt werden, das keine oder nur wenig fixe  $NH_3$ -Verbb. enthält u. danach als Gaswaschwasser verwendet werden kann. Die in dem Kühler gewonnene  $NH_4Cl$ -Lsg. wird in einem kleinen Skrubber mittels w. Luft bis zur Krystallisation eingeengt. (D. R. P. 479 002 Kl. 26d vom 20/1. 1924, ausg. 9/7. 1929. Zus. zu D. R. P. 469003; vorst. Ref.)

Carl Still, Recklinghausen, Verfahren zur getrennten Gewinnung des Ammoniaks und der Ammoniakverbindungen aus Gasen nach Patent 479 002, dad. gek., daß der zur Erzeugung der  $NH_4Cl$ -Lsg. dienende Heißluft- oder Gasstrom nach Durchgang durch den Verdunster in einen Kühler geleitet wird, in welchem tunlichst nur so viel W. aus ihm niedergeschlagen wird, als zur Bindung des aus dem Verdunster von ihm mitgeführten  $NH_3$  erforderlich ist. — Verf. nach Pat. 479 002 oder nach 1., dad. gek., daß die auf den Verdunster gegebene  $NH_4Cl$ -Lsg. zwecks Bindung des etwa in ihr vorhandenen freien  $NH_3$  durch Zusatz von Säure, besonders HCl, neutralisiert u. entsprechend ihrem Sauerwerden in dem Verdunster durch Zugabe von  $NH_3$ -W. oder sonstigen bas. Fll. neutral oder schwach alkal. gehalten wird. (D. R. P. 479 693 Kl. 26d vom 11/4. 1924, ausg. 20/7. 1929. Zus. zu D. R. P. 479002; vorst. Ref.) DERS.

Azote Français, Frankreich, Lichtbogenöfen zur Herstellung von Stickoxyden. Die Luft wird durch eine Druckreguliervorr. eingeführt. (F. P. 679760 vom 29/12. 1928, ausg. 17/4. 1930.)

Drews.

Chemische Werke "Lothringen" G. m. b. H., Gerthe i. W. (Erfinder: Wolfram Beschmidt, Bochum), Herstellung von Ammonsalpeterschmelzen durch Verdampfen der wässerigen Lösung in einem Mehrkörpersystem, 1. dad. gek., daß die Lsg. im ersten Körper des Systems unter Überdruck steht, die mittlere Körperreihe den stärksten u. der letzte Körper den schwächsten Unterdruck aufweist. — 2. dad. gek., daß der das Endprod. enthaltende Verdampfer des kontinuierlich arbeitenden Mehrkörpersystems mit Frischdampf beheizt wird. (D. R. P. 496 556 Kl. 12k vom 8/11. 1927, ausg. 24/4. 1930.)

Imperial Chemical Industries, Ltd., London, und C. W. Bunn, Northwich, Krystallisieren von Ammonchlorid. Man krystallisiert NH<sub>4</sub>Cl-Lsgg. in Ggw. geringer Mengen solcher Substanzen, die mit dem NH<sub>4</sub>Cl Mischkrystalle oder Doppelsalze bilden, z. B. die Chloride von Mn, Fe, Co, Ni, Cu. Durch Rühren während der Krystallisation erhält man gleichmäßige kleine, sphärische Krystalle. (E. P. 326642 vom 23/2. 1929, ausg. 10/4. 1930.)

General Zeolite Co., übert. von: Abraham Sidney Behrman, Chicago, Herstellung von Silicagel. Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>-Lsg. wird mit überschüssiger Säure zwecks Bldg. von kolloidaler SiO<sub>2</sub> behandelt; alsdann wird die Säure durch eine Alkalisg. neutralisiert. Will man Basenaustauscher auf diesem Wege herstellen, so gibt man zu der die kolloidale SiO<sub>2</sub> enthaltenden Lsg. vor der Behandlung mit NaOH noch entsprechende Mengen Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. Das so hergestellte Silicagel vermag bei 25° aus mit CCl<sub>4</sub> gesätt. Luft 112°/<sub>0</sub> seines Gewichtes an CCl<sub>4</sub> aufzunehmen. (A. P. 1755 496 vom 29/7. 1925, ausg. 22/4. 1930.)

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Herstellung fein verteilter Kohle. Man erhitzt CO oder dieses enthaltende Gase in Ggw. geringer Mengen von W. u. von flüchtigen bzw. leicht verflüchtigenden CO zersetzenden Metallverbb. Man arbeitet bei 350—700° u. bei Drucken von 5—200 at. Die Metallverbb. schließen die Derivv. der Fe-Gruppe ein. z. B. Carbonyle oder organ. Verbb., wie Acetylacetonate. CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> können bei der Durchführung des Verf. anwesend sein. (E. P. 319 140 vom 17/9. 1928, ausg. 10/10. 1929. Zus. zu E. P. 286 845; C. 1930. I. 3092.) Drews.

Ernst Berl, Deutschland, Herstellung aktiver Kohle. Saurer Teer wird mit W. verd., wobei sich der größte Teil der in ihm enthaltenen organ. Substanzen schwarz u. pechartig abscheidet. Dieses abgeschiedene Prod. wird alsdann mit geeigneten K-Verbb., z. B. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, KOH, K<sub>2</sub>S, neutralisiert u. bis zur pastenartigen Konsistenz eingeengt. Hierauf fügt man C-haltige aktivierbare Prodd., wie Holz, Torf, Lignit, Holzkohle, Koks, Torfkohle o. dgl. zu u. aktiviert bei 900—1100°. (F. P. 36 117 vom 15/11. 1928, ausg. 22/4. 1930. D. Prior. 26/11. 1927. Zus. zu F. P. 647457; C. 1929. I. 3477.)

Compagnie Française de Produits Organo-Chimiques, Frankreich, Behandlung aktiver Kohle. Um die mechan. Festigkeit gewisser bei niedrigen Tempp. hergestellter aktiver Kohlen zu erhöhen, wird die akt. Kohle während einer bestimmten Zeitdauer in einer gasdichten Retorte calciniert, die so angeordnet ist, daß die in ihr enthaltene Kohle nicht mit den Erhitzungsgasen in Berührung kommt. (F. P. 679 370 vom 12/12. 1928, ausg. 11/4. 1930.)

Edourd Urbain, Frankreich, Regenerieren von Entfärbungskohle. Die feuchte Kohle wird in einem geschlossenen Behälter mit W.-Dampf auf Tempp. von 180—300° erhitzt. (F. P. 680 077 vom 8/8. 1929, ausg. 24/4. 1930. D. Prir. 8/8. 1928.) Drews.

British Thomson-Houston Co., Ltd., London, übert. von: F. C. Kelley, Schenectady, New York, Herstellung von Metallcarbiden. Carbide von Metallen der W-Gruppe, die bestimmte Mengen von C enthalten sollen, werden durch Erhitzung des gepulverten Metalles mit der erforderlichen Menge von C in einem Behälter aus C hergestellt. Die Erhitzung des Behälters erfolgt in einem Rohr aus Tonerde, das durch einen Widerstand aus Mo, der in Tonerdepulver eingepackt ist, beheizt wird. Während der Behandlung wird durch das Rohr ein Strom von H<sub>2</sub>-Gasen geleitet. Die Temp. soll 1500° betragen, die Dauer etwa 3 Stdn. Die Kühlung soll in einem geschlossenen wassergekühlten Behälter vorgenommen werden. Das Verf. kann auch zur Veredlung von Eisen angewendet werden. (E. P. 319 698 vom 25/9. 1929, Auszug veröff. 20/11, 1929. Prior. 26/9. 1928.)

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Herstellung von Metall-carbonylen. Die Red. der Metallverbb. wird in verhältnismäßig kurzer Zeit bei über 500° liegenden Tempp. vorgenommen; das Red.-Prod. wird schnell abgekühlt, so daß Verschlackung nicht stattfindet. Anschließend folgt Behandlung mit CO. (F.P. 679542 vom 30/7. 1929, ausg. 14/4. 1930. D. Prior. 18/8. 1928.)

M. Casale-Sachi, Rapollo, Wasserstoff. (Ung. P. 95 954 vom 14/6. 1927, ausg. 15/11. 1929. Ital. Prior. 25/6. 1926. — C. 1928. I. 2745; [F. P. 635 946].) G. KÖNIG.

- I. Szarvasy, Budapest, Wasserstoffreinigung aus mit KW-stoffen verunreinigten Gasgemischen, dad. gek., daß man den verunreinigten H<sub>2</sub> bei hohen Tempp. über poröse Kontaktstoffe (Oxyde der Erdalkalien) leitet. Der aus dem Reinigungsapp. austretende H<sub>2</sub> enthält nur Spuren von KW-stoffen u. kann ohne weiteres zu katalyt. Rkk. (NH<sub>3</sub>, Hydrierung) verwendet werden. (Ung. P. 96 238 vom 26/2. 1927, ausg. 2/11. 1929.)

  G. KÖNIG.
- I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Entfernung von Wasserstoff aus Gasgemischen. Die Gasgemische werden bei erhöhtem Druck u. erhöhter Temp. mit einer solchen Fl. behandelt, deren Lösungsvermögen für H<sub>2</sub> mit wachsender Temp. steigt. Durch Ermäßigung von Druck u. oder Temp. kann der H<sub>2</sub> aus dem Lösungsm. gewonnen werden. Als Lösungsm. eignen sich Teeröl, Mineralöle oder deren Fraktionen, wobei Tempp. von 100—200° u. Drucke von 50 bis 100 at erforderlich sind. (E. P. 325 968 vom 30/1. 1929, ausg. 27/3. 1930.)
- I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Herstellung von Wasserstoff und Phosphorsäure. Man läßt W. oder W.-Dampf unter Druck u. bei erhöhter Temp. auf P einwirken u. unterwirft alsdann die gasförmigen u. fl. Rk.-Prodd. einzeln oder zusammen in einer zweiten Stufe einer nochmaligen Druckbehandlung, wobei gebenenfalls W. oder W.-Dampf zugegeben werden kann. Man arbeitet in beiden Stufen bei ca. 500 at. u. 300—400°. (E. P. 324 122 vom 20/10. 1928, ausg. 13/2. 1930.)
- I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Herstellung von wasserfreiem Magnesiumchlorid. W.-haltiges MgCl<sub>2</sub> wird mit NH<sub>3</sub> in Ammoniakat übergeführt, das in wss. NH<sub>3</sub> swl. ist. Nach dem Abtrennen von der Mutterlauge erhitzt man es zwecks Abspaltung des NH<sub>3</sub>. (F. P. 679 569 vom 30/7. 1929, ausg. 15/4. 1930. D. Prior. 18/8. u. 6/11. 1928.)

Saburo Urano, Takatacho, und Seichiro Imai, Okucho, Japan, Herstellung von basischen Calciumhypochloriten. Eine Lsg. von gewöhnlichem, aus Ca(OCl)<sub>2</sub> u. CaCl, bestehendem Bleichpulver wird in Ggw. von festem Ca(OH)<sub>2</sub> im Vakuum bei ca. 40<sup>o</sup> eingeengt. Man erhält hierbei unter Auflösen des Ca(OH)<sub>2</sub> stabiles dibas. Hypochlorit, während CaCl<sub>2</sub> in Lsg. bleibt. (A. P. 1755 677 vom 15/3. 1926, ausg. 22/4. 1930.) Dr.

Mathieson Alkali Works, Inc., New York, übert. von: Robert B. Mac Mullin und Jesse A. Guyer, La Salle, N. Y., Herstellung von Calciumhypochlorit. Man behandelt Kalkschlamm mit Cl u. salzt das entstandene Ca(OCl)<sub>2</sub> mit NaCl aus. (A. P. 1754 473 vom 4/8. 1926, ausg. 15/4. 1930.)

Mathieson Alkali Works, Inc., New York, übert. von: Robert B. Mac Mullin und Maurice C. Taylor, Niagara Falls, N. Y., Herstellung hypochlorithaltiger Verbindungen. Man erhält die Verb. Ca(OCl)<sub>2</sub>·NaOCl·NaCl·12H<sub>2</sub>O, indem man Kalkmilch zunächst bei 20—25° mit Cl<sub>2</sub> behandelt, dann auf ca. 5° abkühlt u. zu Ende chloriert. Die so erhaltene Lsg. wird auf mindestens — 10° abgekühlt u. alsdann unter Rühren mit NaCl behandelt. Nach 5—10 Minuten krystallisiert das Tripelsalz spontan aus. (A. P. 1754 474 vom 29/12. 1928, ausg. 15/4. 1930.)

DREWS.

XII, 2, 8

J. Ambróczy, Budapest, Nasse Aufbereitung der Tonerde ohne Druck aus Bauxit, dad. gek., daß man zur Aufbereitung eine NaOH von 40-46° Bé in solchem Verhältnis anwendet, daß 2 Moll. Na<sub>2</sub>O auf 1 Mol. des im Bauxit befindlichen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kommt. (Ung. P. 96153 vom 26/3. 1927, ausg. 2/11. 1929.)

Claude G. Miner, Berkeley, Californien, Herstellung von wasserfreiem Aluminiumchlorid. Man stellt zunächst durch Einw. von HCl auf AlN bei ca. 1000° Aluminium-Ammonium<br/>chlorid,  $AlCl_3 \cdot NH_4Cl$ , her u. läßt dieses darauf mit PCl $_5$  reagieren, zweckmäßig im Verhältnis von 2 Teilen PCl $_5$  zu einem Teil des in der Doppelverb. enthaltenen NH,Cl. Man erhitzt dabei auf Rotglut:

 $2(AlCl_3 \cdot NH_4Cl) + PCl_5 \longrightarrow 2AlCl_3 + 7HCl + PN_2H$ 

Das entstandene Phospham ist bei den Rk.-Bedingungen nicht flüchtig u. nicht zersetzlich, während das AlCl<sub>3</sub> abdest. (A. P. 1754797 vom 28/6. 1926, ausg. 15/4. 1930.) DREWS.

#### VI. Glas; Keramik; Zement; Baustoffe.

W. Schuen, Die Salzglasur. Schilderung der Bldg. der Salzglasur mit Abb. an Hand der neueren Literatur. (Keram. Rdsch. 38. 261-64. 24/4. 1930.) SALMANG.

V. J. Roehm, Ein vereinfachtes Verfahren zur Mischung farbiger Glasuren. Entw. eines graph. Verf. zur Ermittelung der richtigen Mischung. (Journ. Amer. ceram. Soc. 13. 285-86. April 1930. Sebring, Ohio, Sebring Pottery Co.)

F. Bernauer, Krystallkundliche Beobachtungen an einigen Krystallglasuren. (Vgl. C. 1929. II. 407.) An Hand von 100 Platten mit Krystallglasuren aus der Versuchsanstalt bei der Staatlichen Porzellanmanufaktur wird die Form, Größe, Zahl, Glanz u. Farbe der Krystalle u. ihrer Aggregate besprochen. Schemat. Abb. u. Lichtbilder ergänzen die Beschreibung. Die Ausbildung der Krystalle hängt ab von den chem. Eigg. der Schmelze, u. ihren phys. Eigg., wie Viscosität, Oberflächenspannung usw. Alle diese Einflüsse erklären die Schwierigkeit, solche Glasuren in derselben Form wiederherzustellen. (Ber. Dtsch. keram. Ges. 11. 97—124. März 1930. Charlottenburg.)

R. Melville Pearce und R. M. King, Trübwirkung einiger Fluoride in Email-Mühlenzusätzen. BaF2 u. ZnF2 wurden einigen Emails, die reich an SiO2, Borax, PbO u. Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> waren, zugesetzt. Die Trübwrkg. war gering. (Journ. Amer. ceram. Soc. 13. SALMANG.

272-76. April 1930. Columbus, Ohio, Univ.)

A. Malinovszky, Rohes und weißes Grundemail. Vf. erörtert die Brauchbarkeit des Minerals Lepidolit als Grundemail an Hand der Analysen u. der Wärmeausdehnung. Sein hoher Geh. an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. der fehlende Geh. an B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> schränken seine Verwendbarkeit ein. Der Geh. an Li<sub>2</sub>Õ beträgt 40/0 u. trägt nicht zur Haftfähigkeit am Fe bei. Viele Angaben über die Patentliteratur über Grundemails u. über brauchbare Versätze. (Journ. Amer. ceram. Soc. 13. 277—84. April 1930. Los Angeles, Cal., Washington Iron Works.)

SALMANG.

Edw. L. Mc Ilhenny, Der Einfluß der Reinigung des Metalls auf die vollkommene Emaillierung. Aufzählung der durch unvollkommene Reinigung des Metalls hervorgerufenen Fehler u. Mittel zu ihrer Beseitigung. (Journ. Amer. ceram. Soc. 13. Nr. 4. Bull. Amer. ceram. Soc. 9. 100-106. April 1930.)

E. Zschimmer, Aufgaben der Glastheorie der Gegenwart. Die Anpassung der Gläser an die neuen maschinellen Herstellungsverff., höhere Anforderungen an ihre Homogenität, Resistenz gegen W. u. Chemikalien, die Beziehungen zwischen der chem. Zus. u. den Eigg., stellen eine Menge von Problemen dar, die im allgemeinen u. z. T. auch im einzelnen umrissen werden. (Ztschr. angew. Chem. 43, 122-24, 8/2, 1930, Karls-SALMANG. ruhe.)

Fritz Müller, Über die Viscosität des Glases. Votrag. (Glashütte 60. 243-45. 259—60. 14/4. 1930.) SKALIKS.

Otto Stumm, Die Wellen im Tafelglas des Fourcaultverfahrens. Versuch einer schematischen Darstellung. Die Wellen im Glase kommen nur beim FOURCAULT-Verf. vor. Sie werden erst bei seitlicher oder zentraler Belichtung sichtbar. Man kann unterscheiden: einfache Wellen u. verstärkte Wellen alter u. junger Maschinen. Hiervon zu unterscheiden sind die Ziehdüsenstreifen. Durch Auflösung von Ton sollen auf ehem. Wege Wellen entstehen, was aber wenig wahrscheinlich ist. Wahrscheinlich sind durch therm. Verschiedenheiten verursachte Inhomogenitäten der Viscosität daran mit Schuld. (Sprechsaal 63. 326—28. 1/5. 1930.)

MISCH

Violet Dimbleby, H. W. Howes, W. E. S. Turner und Francis Winks, Wirkung des wiederholten Schmelzens im Platintiegel auf die Eigenschaften von Kalk-Nation (Vgl. C. 1980. I. 2611.) (Glastechn. Ber. 7. 582—88. März 1930.)

L. v. Reis, Neuzeitliche Spiegelglasherstellung. Vf. gibt eine Übersicht der der Verff. von Libbey-Owens, Ford, Auswalzen von geschöpftem Glase in einer Wilderste, dem Walzverf. von Showers der Pittsburgh-Plate-Glas u. dem Bicheroux-Verf., das heute etwa die Hälfte des Spiegelglases der Welt Inford × (Glastechn. Ber. 7. 570—76. März 1930. Herzogenrath.)

B. Lagrange, Vorgang der Trocknung elektrotechnischer Porzellane. Beschreibung einer Heißdampftrocknungsanlage nach Schilde. (Céramique 33. 77—80. April 1930.)

SALMANG.

Stanley C. Jones, Mitteilung über die Konsistenz gekneteten Tons. An Hand einer planmäßig über den Querschnitt eines Tonstranges vorgenommenen W.-Best. wird gezeigt, daß die übliche Mischung unvollkommen ist. (Trans. ceramic. Soc. 29. 112 bis 113. März 1930.)

SALMANG.

Joseph B. Shaw und Myril C. Shaw, Erweiterung der Verarbeitungsmöglichkeiten von Ton. Erweiterung der Tonverarbeitungsmethoden durch ein neues Verf. zur Herst. verglaster keram. Erzeugnisse durch Formen des Gegenstandes bei hohen Tempp. Vff. formen feuerfeste u. andere dichte keram. Erzeugnisse bei hohen Tempp. unter Druck (vgl. C. 1929. I. 2913). (Brick Clay Record 76. 383—85. 25/3. 1930. Pennsylvania State College.)

Wm. A. Good, Ein neues gesintertes Erzeugnis eröffnet größere Möglichkeiten. Empfehlung des Verf. von J. B. Shaw u. M. C. Shaw (vgl. vorst. Ref.). (Brick Clay Record 76. 388. 25/3. 1930. Pennsylvania State Coll.) SALMANG.

A. E. Buch, Tonwarenveredelung durch Engobieren. Prakt. Anleitungen. (Tonind.-Ztg. 54. 526—27. Dtsch. Ziegel-Ztg. 1930. 240—41. 16/4. 1930. Passau.) SALMANG.

Pierre Bremond, Experimentelle Untersuchungen über die keramischen Brände und ihre Fehler (Blasenbildung, Pocken, Verräucherung). C-Abscheidung kann durch Zers. von KW-stoffen von 550° ab (Äthylen) bis zur Sinterung hin erfolgen. Oberhalb dieser Temp. kann nur Nd. auf der Oberfläche eintreten. CH<sub>4</sub> carburiert von 850° ab, CO von 400° bis 1000°, am meisten von 400—800°. Abhilfe ist nur durch oxydierendes Brennen zu erreichen, das aber z. B. beim Hartporzellan nicht übertrieben werden darf. Nur die tonigen Anteile der Massen carburieren sich leicht wegen ihrer Oberflächenentw. Kaolinarme Porzellanglasuren kohlen nicht, lassen aber die darunter liegenden Teile kohlen, solange sie nicht geflossen sind. Die Blasen bilden sich im Innern des Scherbens, die Pocken unmittelbar unter der Glasur. Bei jeder M. liegen die Zonen des reduzierenden Brandes anders. (Céramique 32. 249—60. Nov. 1929. Sevres, Manufacture nationale.)

Hans Hirsch, Beziehungen zwischen Festigkeit und Temperatur bei feuerfesten Baustoffen. Ergänzungen zu C. 1929. I. 687. (Ber. Dtsch. keram. Ges. 11. 156—57. März 1930. Berlin.)

SALMANG.

L. Longchambon, Über einige Eigenschaften der Silicatsteine. Vf. weist auf die günstige Rolle des Alkalis u. die schädliche der Tonerde auf die Umwandlung, die Feuerfestigkeit u. die Wärmeausdehnung hin. (Céramique 32. 219—23. Sept. 1929. Nancy, Univ.)

SALMANG.

V. Bodin und P. Gaillard, Über die Brenndauer der Terrakotten. An Hand vieler Brennverss. wird gezeigt, daß es unzweckmäßig ist, die Brenndauer dadurch abzukürzen, daß man die Temp. steigert. Die Ursache hiervon ist weniger in Veränderungen im Brenngut zu suchen, als darin, daß nur bei langer Brenndauer der Temp.-Ausgleich im Ofen eintreten kann. Die Brenntemp. kann nur erhöht werden, wenn guter Temp.-Ausgleich gewährleistet ist. (Céramique 32. 235—42. Okt. 1929.)

Wilhelm Fitz, P.B.-Sillimanit, ein hochfeuerfester Baustoff. Beschreibung der wissenschaftlichen Grundlagen der Sillimanitverarbeitung u. Verwendung, der Rohstoffe u. der Fertigerzeugnisse für Grob- u. Feinkeramik. (Glastechn. Ber. 7. 576—81. März 1930. Essen.)

P. H. Bates, Variationen im Standard der Portlandzemente. Während man bisher dazu neigte, den Portlandzement als verhältnismäßig gleichmäßig zu betrachten, wird hier gezeigt, daß davon keine Rede sein kann. Die verschiedenen Zemente haben verschiedene Eigg., von denen bisher besonders die Festigkeit übermäßig berücksichtigt

worden ist. Berücksichtigung der übrigen Eigg. ist notwendig. (Concrete 36. Nr. 4. 107—12. April 1930. Washington, Bureau of Standards.)

SALMANG.

A. Weißmann, Der Einfluß der Asche und des Flugstaubes auf den Zement. Flugstaub, der dem Rohmehl am Ofeneinlauf zugesetzt worden war, wanderte ohne wesentliche Mischung mit dem Klinker wieder aus dem Ofen heraus, meist dessen Kern bildend. Der Flugstaub soll dem Rohmehl bei der Mischung zugeleitet werden. (Tonind.-Ztg. 54. 563. 24/4. 1930.)

SALMANG.

T. Thorvaldson, V. A. Vigfusson und D. Wolochow, Untersuchungen über die Wirkung der Sulfate auf Portlandzement. II. Dampfhärtung von Portlandzementmörteln und Beion als ein Mittel gegen Einwirkung von Sulfaten (Alkalien). (I. vgl. C. 1930. I. 882; vgl. auch C. 1930. I. 2944.) Die Abbindung in W.-Dampf unterhalb 100° hat wenig Wert. Bei einer Behandlung bei 50° nimmt der Widerstand gegen Sulfateinw. ab. Sehr günstig wirkt aber die Behandlung mit Dampf von 100° für 24 Stdn. u. mehr. Die Ausdehnung der Proben in Na- u. Ca-Sulfatlsgg. kann hierdurch auf ein geringes Maß reduziert werden, während die Festigkeit kaum abnimmt. In Mg-Sulfatlsg. wird die Dehnung verzögert u. die Proben nehmen an Festigkeit zu, bis zu einem krit. Punkte, bei dem Rißbldg. eintritt. Die Zugfestigkeit von Mörteln, die bei 100° mit Dampf behandelt worden sind, ist gering. So vorbehandelte Mörtel haben in Sulfatlsgg. bedeutend höhere Lebensdauer als anders abgebundene Mörtel, doch würden große Beanspruchungen durch trop. Klima wegen der geringen Zugfestigkeit verhütet werden müssen. Der Mangel der geringen Zug- u. Druckfestigkeit kann durch Härtung unter Dampfdruck bei 125—175° für 24 Stdn. oder mehr überwunden werden. In Lsgg. von Na- u. Ca-Sulfaten wird das Wachsen u. die Festigkeitsverminderung ausgeschaltet u. in MgSO<sub>4</sub>-Lsgg. das Wachsen verhütet. Gußbeton konnte so gegen mäßig konz. Alkalilsgg. beständig gemacht werden, ebenso Beton, welcher vor Frostwrkg. geschützt war. (Canadian Journ. Res. 1. 359-84. Okt. 1929. Saskatoon, Canada, Univ. of Saskatchewan.) SALMANG.

A. Krieger, Erhärtung der Sorelzemente. Um in abgebundenem Sorelzement das gesamte MgCl<sub>2</sub> zu bestimmen, wird 1 g 3-mal mit W. ausgekocht u. mit AgNO<sub>3</sub> titriert. Ungebundenes MgCl<sub>2</sub> wird durch Extraktion mit A. bestimmt. Man kann zum Sieden erhitzen, ohne Zers. des Oxychlorids befürchten zu müssen. Das Filtrat enthält auch das ungebundene W. Der A. wird bei 80° verjagt, dann bei 200° das an MgCl<sub>2</sub> gebundene W. ausgetrieben, ohne daß das Oxychlorid zerlegt wird. Den vorher ermittelten Geh. an MgCl<sub>2</sub> bringt man in Abzug u. erhält so die Menge an Sand, Verunreinigungen des Magnesits, das nicht in Rk. getretene MgO u. Mg(OH)<sub>2</sub>. Letzteres wird aus dem Glühverlust des Trockenrückstandes von 200° ermittelt. Da zugleich HCl entbunden wird u. O durch Mg aufgenommen wird, ist eine vom Vf. angegebene Korrektur anzubringen. Eine Formel für das Oxychlorid läßt sich nicht aufstellen. Es verursacht eine Ausdehnung, Mg(OH)<sub>2</sub> eine Schwindung. Die Anfangserhärtung dürfte durch Oxychlorid verursacht sein. (Tonind.-Ztg. 54, 577—78, 28/4, 1930.) SALM.

C. Erlinghagen jun., Neuere bergmännische Zementierarbeiten und Versuche über die Eignung verschiedener Zemente für solche Arbeiten. Unter schwierigen Verhältnissen wurde ein betonierter Schacht in salzwasserreiches Gebirge niedergebracht. In Mghaltigen Wässern wurde mit Magnesiazement gearbeitet. Ortlich mußte teilweise mit Tonerdezement an Stelle von Portlandzement gearbeitet werden. Alle Zemente wurden auf Festigkeit nach Lagerung in verschiedenen Fll. geprüft. In Berührung mit Gips versagte nicht nur der Magnesia-, sondern auch der Alcazement. Wurde reiner Zement mit W. angemacht, so war der Alcazement sehr überlegen. Wurden die Zemente mit NaCl-Lsg. angemacht, so war Hochofenzement noch günstiger als Alcazement. Das in den Einzelergebnissen überaus reiche Versuchsmaterial muß im Original eingesehen werden. (Kali 24. 33—36. 49—54. 74—76. 89—93. 104—06. Febr. 1930.) Salmang.

Shoichiro Nagai, Untersuchungen über säurefeste Zementmörtel. III. (II. vgl. C. 1930. I. 276.) Die D., Kornverteilung, chem. Zus. von Kieselsäurepulvern u. die D., Viscosität u. Zus. von Alkalisilicatlsgg. zur Herst. säurefester Kitte werden angegeben. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 32. 294B—295B. Nov. 1929. Tokyo, Univ.) Salm. N. D. Wood, Untersuchung über das Verwerfen von Bodenplatten. Das Werfen

N. D. Wood, Untersuchung über das Verwerfen von Bodenplatten. Das Werfen von Bodenfließen liegt nicht an den Fliesen sondern am Zement, mit dem sie verlegt werden. In trop. Ländern verwerfen sie sich am meisten, wohl wegen der starken Austrocknung des Mörtels. Manche Platten lösen sich erst nach langer Zeit von ihrer Mörtelschicht, andere lassen sich nicht erst verlegen. Der Fehler muß durch eine Minderung der Kontraktion des Mörtels beseitigt werden. Diese wurde an Mörteln

mit vielen Zusätzen verschiedener Menge gemessen. Die verschiedenen Zusätze wirkten auf Kontraktion u. Festigkeit verschieden ein. Die bekannten Zementzerstörer sind leider gerade diejenigen, welche die geringste Schwindung haben. Am geeignetsten

sind noch Gips, Kalk u. Alaun. (Trans. ceramic. Soc. 29. 63—85. Febr. 1930.) SALM.

Richard Griin und Hugo Beckmann, Verhalten von Beton bei hohen Temperaturen unter besonderer Berücksichtigung von hochofenschlackenhaltigem Beton. Nach einer kurzen Besprechung über das Verh. von Zement u. der Zuschlagstoffe zu demselben wird der Einfluß von Erhitzungstempp. bis zu 1200°, von Erhitzungsdauer bis zu 10 Stdn. u. ferner der Abkühlungsart untersucht auf die Stand- u. Druckfestigkeit sowie auf Raumgewicht u. spezif. Gew. von Beton, wobei der Einfluß von Art u. Körnung der Zuschlagstoffe Berücksichtigung findet. Dabei wird gefunden, daß quarzhaltige Zuschlagstoffe minder geeignet sind, wenn hohe Erhitzung des Betons in Frage kommt. Hochofenschlacke dagegen weist den geringsten Festigkeitsabfall auf, wobei es gleichgültig ist, ob dieselbe dem Zement zugemahlen oder als Zuschlag zugesetzt wird. Der beste Beton für Widerstandsfähigkeit gegen Feuereinw ist zu erzielen bei Zuschlag von dichter, fester Hochofenschlacke u. unter Anwendung eines hochofenschlackenhaltigen Bindemittels. (Arch. Eisenhüttenwesen 3. 677—83. Mai 1930. Düsseldorf.)

S. Mantel, Silicatisierung der Straßenkalksteine. Die Silicatisierung der Kalksteine für den Straßenbau besteht nicht in der chem. Bindung zu Ca-Silicat, sondern auf der Abscheidung von SiO2 aus Wasserglas in den Poren des Kalksteines durch Dialyse u. Hydrolyse. Festigkeitsprüfungen, ausgeführt mit gepreßten Briketts aus reinem CaCO<sub>3</sub> mit einer Porosität von 22—10°/<sub>o</sub>, haben die sehr günstige Einw. der Silicatisierung ergeben. Die Zunahme der Resistenz ist von der Menge der aufgenommenen SiO<sub>2</sub> abhängig. Für Kalksteine geringerer Porosität muß Wasserglas höherer Konz. Verwendung finden. (Przemysl Chemiczny 14. 132—41. 20/3. 1930.) SCHÖNFELD.

G. A. Hunkele, Thermoelemente in der keramischen Praxis. (Brick Clay Record 76. 443-44. 8/4. 1930. Leeds & Northrup Co.) SALMANG.

Theodore E. Sheafer, Anwendung von Dreistoffdiagrammen zur Kontrolle der Körnung von Zuschlägen. (Concrete 36. Nr. 4. 33—35. April 1930.)

SALMANG.

W. Steger, Messung von Spannungszuständen in gebrannten keramischen Massen. Spannungen in glasierten u. unglasierten keram. Massen lassen sich an passend geformten Meßkörpern durch langsame Erhitzung oder Abkühlung der einseitig eingespannten Meßkörper messen. Die Erhitzung muß hierbei zur Erzielung eines spannungslosen Zustandes bis oberhalb der Entspannungstemp. der M. oder der Glasuren geführt werden. Die plast. Deformation einer Anzahl keram. Massen tritt beim Biegevers. schon unterhalb 1000° auf. Jede M. zeigt das Fortschreiten der Erweichung in charakterist. Kurven. Zahlen für log  $\eta$  für einige Tempp. u. Massen wurden ermittelt. Schon geringe Verdichtungen der Oberfläche von unglasierten keram. Massen, z. B. die Brennhaut erzeugen meßbare Spannungszustände. Sie sind besonders groß bei quarzreichen Schamottemassen, die hoch gebrannt worden sind. Die Messung dieser Spannungen liefert Anhaltszahlen für die Entspannungstemp. keram. Werkstoffe. Die Änderung der Spannungen zwischen Steingutmassen u. Glasuren ist verschieden, je nachdem ob der glasierte Körper erhitzt oder abgekühlt wird. Bei langsamer Abkühlung ist der Spannungszustand zwischen M. u. Glasur bei gewöhnlicher Temp. eine Materialkonstante. Bei schneller Abkühlung (Abschrecken) von glasiertem Steingut von einer Temp. oberhalb der Entspannungstemp. der Glasur tritt stets eine Vergrößerung der Spannungen zwischen M. u. Glasur nach der Seite des Abblätterns ein. Zu Haarrissen neigende Glasuren können durch schnelles Abkühlen haarrissefrei gemacht werden. Bei Glasuren, die zum Abblättern neigen, wird diese Neigung durch schnelles Abkühlen vergrößert. Abschrecken von einer Temp. unterhalb des Entspannungspunktes übt diese Wrkg. nicht aus. Glasuren gleicher Zus. u. aus gleichen Rohstoffen haben mit dem gleichen Scherben verschiedene Spannungen je nachdem sie gefrittet oder ungefrittet sind. Zusatz von SnO<sub>2</sub> beseitigt die Haarrisse ohne Verringerung der Wärmedehnung. Porzellanglasuren zeigen bei Anheizen u. bei Abkühlung denselben Verlauf. Kohlenaschen erzeugen auf Schamotte ähnliche Spannungszustände wie Porzellangen der Schamotte ühnliche Spannungen der Schamotte üh glasuren auf Porzellan. (Ber. Dtsch. keram. Ges. 11. 124-52. März 1930. Berlin, Versuchsanstalt bei d. Staatl. Porzellanmanufaktur.)

Albert Granger, Normung der feuerfesten Erzeugnisse. Vf. gibt zunächst einen Analysengang an, dann Best. des Kegelschmelzpunktes, der Erweichung unter Belastung, der Wärmeausdehnung u. der Druckfestigkeit. (Ceramique 32. 89—93. 120 bis 123. 233—34. Sevres, manufacture nationale.)

SALMANG.

A. Guttmann, Zur Bewertung von Schwindzahlen. Ein neuer Betonkomparator. Die Schwindung von Zement, Zementmörteln u. Beton ist nicht nur vom Zementgeh., sondern auch von den Abmessungen des Prüfkörpers abhängig. Messungen an 7,1 cm Würfeln ergeben Kennzeichen für die Schwindung. Für Bauzwecke sollten nur Messungen an 20 cm-Würfeln gemacht werden, für Putzproben aber an dünnen Platten. Es cmpfiehlt sich, bei allen Messungen einen Komparator zu verwenden. (Zement 19. 267—69. 305—06. 20/3. 1930. Düsseldorf, Forschungsinst. d. Eisenportlandzementwerke.)

Karl Friedrich, Breslau, Herstellung von Glasurüberzügen auf kaltem Wege. Der Überzugsmasse aus mit H<sub>2</sub>O angerührtem Zement werden als Füllmittel hochporöse Körper, wie z. B. durch rasches Abkühlen granulierte Schlacke, zugegeben. (Russ. P. 7213 vom 21/12. 1925, veröff. 31/12. 1928.)

Libbey-Owens Glass Co., übert. von: Enoch T. Ferngren, Toledo, V. St. A. Tafelglas. Das Rohglas wird zu Tafeln gepreßt u. diese in senkrechter Lage einer Erhitzung durch bewegte Brenner (Feuerpolitur) u. unmittelbar anschließender Kühlung, unterworfen. (A. P. 1753779 vom 1/11. 1924, ausg. 8/4. 1930.) KÜHLING.

unterworfen. (A. P. 1753779 vom 1/11. 1924, ausg. 8/4. 1930.) KÜHLING. R. Kreybig und Z. Veres, Budapest, Porzellanartiges Glas. Werden Erdalkalioxyde, insbesondere CaO u. MgO, mit SiO<sub>2</sub> geschmolzen, so erhält man ein Glas, das dem Porzellan in seinem Äußeren sehr ähnlich ist. Es ist von rein weißer Farbe, in dünnen Schichten durchsichtig, hat muscheligen Bruch, ist härter als n. Glas, doch weniger spröde. Die bei Tempp. von 700—800° in mkr. kleinen Krystallen sich ausscheidende SiO<sub>2</sub> bedingt die weiße u. undurchsichtige Farbe. Die Ggw. von Alkalien verhindert das Ausscheiden der Krystalle, Alkalien dürfen daher nicht vorhanden sein. Als Rohprodd. werden Dolomit u. Quarzsand verwendet. Die besten Resultate lieferte folgende Zus.: 4 bis 21% MgO, 13—32% CaO u. 60—70% SiO<sub>2</sub>. Das Verhältnis MgO: CaO kann in weiten Grenzen sehwanken, der SiO<sub>2</sub>-Geh. ist jedoch an die Grenzen von 60—70% gebunden. (Ung. P. 96016 vom 25/10. 1927, ausg. 15/11. 1929.) G. König.

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler (Erfinder: Eugen Ryschkewitsch), Frankfurt a. M., Aus Porzellan und Glas bestehende Gefäße, Geräte u. dgl. und Verfahren zur Herstellung von solchen, 1. dad. gek., daß das Porzellan mit dem Glas durch Zusammenschmelzen verbunden ist. — 2. dad. gek., daß man Glas, dessen Ausdehnungskoeffizient nicht höher als 5·10<sup>-6</sup> ist u. dessen Erweichungsbzw. F. bei Tempp. liegt, bei welchen auch die Glasur des angewendeten Porzellans erweicht oder Verschmelzung des Glases mit der Porzellangrundmasse möglich ist, mit Porzellan, zweckmäßig solchem mit möglichst hohem therm. Ausdehnungskoeffizienten zusammenschmilzt. — Die Erfindung gestattet die luft- oder gasdichte Zuführung von elektr. Strom in z. B. therm. beanspruchte Porzellangefäße. (D. R. P. 496 896 Kl. 80b vom 29/12. 1925, ausg. 1/5. 1930.)

Kühling.

Salomon Singer, Wien, Verfahren zur Herstellung von Verbundglas durch Verleimung von Gläsern mit Hilfe einer Celluloidscele unter Anwendung von Druck u. allenfalls von Wärme, dad. gek., daß man als leimbildendes Mittel gemischt aliphat. aromat., einwertige Alkohole, insbesondere Benzylalkohol, oder Gemische solcher Alkohole verwendet. Verfahrensgemäß können auch gemischt aliphat.-aromat., einwertige Alkohole, im Gemisch mit anderen Celluloidquellmitteln, verwendet werden. (Oe. P. 117 082 vom 16/5. 1927, ausg. 25/3. 1930.)

(Oe. P. 117 082 vom 16/5. 1927, ausg. 25/3. 1930.)

Kali-Chemie Akt.-Ges., Berlin, Behandlung von Ton. Bei dem Verf., die in Ton oder anderen tonhaltigen Materialien enthaltenen l. Sulfate mit Hilfe von Ba-Verbb. in unl. Sulfate überzuführen, verwendet man als Rk.-Beschleuniger l. Chloride, wie NaCl. Als Ba-Verb. benutzt man BaCO<sub>3</sub> oder Bariumfluorsilicat. Werden so behandelte Tone zur Herst. von Ziegelsteinen u. dgl. benutzt, so wird das Ausblühen derselben vermieden. (E. P. 326 236 vom 8/12. 1928, ausg. 3/4, 1930.) Drews.

blühen derselben vermieden. (E. P. 326 236 vom 8/12. 1928, ausg. 3/4. 1930.) DREWS. J. W. Mellor, Stoke-on-Trent und Ceramic Patent Holdings, Ltd., London, Keramische Massen. Zur Herst. von Platten, Kacheln usw. verwendet man den Abfall beim Waschen von Porzellanerde mit Zusatz eines Flußmittels, wie Erdalkali- oder Mg-Boraten, Alkali- oder Erdalkalisilicaten oder Gemischen dieser Verbb. — Z.B. stellt man braune Kacheln her aus einem Gemisch von 92% Abfall, 5% Pyrolusit als Farbstoff u. 3% Flußmittel u. brennt bei Segerkegel 1. (E. P. 323 379 vom 11/1. 1929, ausg. 23/1. 1930.)

George B. Hinton, Mexiko, V. St. A., Porige Zementmassen. In der gleichen Weise, wie in dem A. P. 1 657 716 (C. 1928. I. 1694) beschrieben, stellt man porige Massen dar u. zwar aus hydraul. Zement. Streckmittel können zugesetzt, ferner die Poren in einer M. verschieden groß hergestellt werden. (A. P. 1739 460 vom 10/1. 1929, ausg. 10/12. 1929.)

E. Bergl, Budapest, Fayenceartiger Kunststein, dad. gek. daß man Sägespäne mit  $10-12^{\circ}/_{\circ}$ ig.  $Al_{2}(SO_{4})_{3}$ -Lsg. 24 Stdn. lang behandelt, hierauf mit Metalloxyden oder Marmorabfällen oder gemahlenem Quarz als Füllmasse mischt, hierauf so viel Metallehloride (MgCl<sub>2</sub>, ZnCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub>) zufügt, bis eine gießbare M. entsteht. Man kann auch verschiedene Farbstoffe zumischen. Nach 12-24 Stdn. ist die M. in den Formen getrocknet u. ist beständig gegen W., Säure, Laugen, Feuer u. Hitze, unzerbrechlich, gut bearbeitbar u. besitzt eine leichte D. (Ung. P. 96 268 vom 12/3. 1928, ausg. 2/11. 1929.)

Canada Gypsum and Alabastine Ltd., Paris, Kanada, übert. von: George Miller Thomson, Caledonia, Kanada, Porige Baustoffe. Gipsbrei wird mit einem vorher bereiteten Schaum von bestimmter Porengröße gemischt u. es wird, um Veränderungen dieser Porengröße zu vermeiden, durch geeignete Maßnahmen verhindert, daß während des Vermischens nicht bereits im Schaum enthaltene Luft beigemischt wird. (A. P. 1753 255 vom 20/12. 1926, ausg. 8/4. 1930.) KÜHLING. François Joseph Leduc, Montreal, Kanada, Straßenbaustoffe. Feingepulverte

François Joseph Leduc, Montreal, Kanada, Straβenbaustoffe. Feingepulverte u. geglühte mineral. Stoffe, wie CaO, Zement o. dgl. werden mit Lösungsmm. für Bitumina, wie Cerosen, Gasolin o. dgl., getränkt u. der M. fl. Bitumen beigemischt. (Can. P. 274 687 vom 4/4. 1927, ausg. 18/10. 1927.)

KÜHLING.

# VII. Agrikulturchemie; Düngemittel; Boden.

H. W. Lohse, Über die Theorie der Kali- und Phosphorsäuredüngung. Es wurde das Verhältnis von zugegebenem u. assimiliertem K u. PO<sub>4</sub> in Topfverss., Verss. mit Samenpflanzen (Neubauer-Methode) u. Feldverss. bestimmt. (Kong. Vet.-Landsbohejskole Aarskr. 1930. 19—99.)

WILLSTAEDT.

W. C. Weber, Die zunehmende Fabrikation von hochwertigen Düngern bringt der Phosphorsäure eine neue chemische Aufgabe als Bindemittel für synthetisches Ammoniak. Ausgehend von der Notwendigkeit stärkerer Entw. der Kunstdüngung in den Vereinigten Staaten beschreibt Vf. einen Superphosphatprozeβ unter Anwendung stufenweiser Dekantation u. gibt eine Kalkulation für amerikan. Verhältnisse. (Chem. Markets 26. 375—79. April 1930.)

S.I. Wolfkowitsch und S. S. Perelman, Aufschließung von Phosphorit mit Salzsäure und Gemischen von Salzsäure mit Schwefelsäure und Ammoniumchlorid. Es wird über Verss. zur Extraktion der H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> aus Phosphoriten mittels HCl u. mit Gemischen von HCl mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. NH<sub>4</sub>Cl berichtet. Der verwendete W j a t k a - Phosphorit enthielt 26,7°/<sub>0</sub> P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 5,1°/<sub>0</sub> CO<sub>2</sub>, 4,5°/<sub>0</sub> (Al, Fe)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Die Verss. ergaben die Möglichkeit der Herst. von 8—9°/<sub>0</sub> P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> enthaltenden HCl-Extrakten. Bei Anwendung von 204 Teilen 26,6°/<sub>0</sub>ig. HCl auf 100 Teile Phosphorit erreicht die Zers. 95—96°/<sub>0</sub>. Optimale HCl-Konz. 20°/<sub>0</sub>. Die Extrakte enthalten 0,5—0,8°/<sub>0</sub> Sesquioxyde, die zu 21—40°/<sub>0</sub> aus dem Phosphorit ausgezogen werden. Ein ebenso hoher Aufschließungsgrad wird mit HCl + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erreicht. Dagegen wird bei Zusatz von NH<sub>4</sub>Cl zur HCl der Aufschließungsgrad erniedrigt. (Mineral. Rohstoffe [russ.: Mineralnoje Ssyrje] 5. 376—89. 1930.)

J. E. Cooper, Verwendung von durch nasse Reinigung gewonnenem Schwefel für landwirtschaftliche Zwecke. Zunehmende Verwendung des S nach vorheriger Aufbereitung durch das Verf. der Koppers Company zur Düngung im Ackerbau, Betriebsweise. (Gas Age-Record 65. 506. 12/4. 1930. Utica Gas & Electric Co.)

Fr. Riedel, Die Verwendung von gereinigten Rauchgasen zur Kohlensäuredüngung. Vf. tritt für erweiterte Verwendung der CO<sub>2</sub>-Düngung ein. Besonders wirtschaftlich gestaltet sie sieh dort, wo kohlensäurehaltige Abgase zur Verfügung stehen. Verschiedene Großkraftwerke haben große Gewächshausgrundflächen angelegt, in die sie nach Reinigung ihre Abgase leiten. Die damit verbundene Beseitigung der Rauchschäden ist als weiterer Vorteil zu buchen. Begasungsverss. im Freiland haben überraschenderweise gleichgünstige Resultate ergeben u. gewährleisten Mehrerträge von 50%. Eine nur für diese Zwecke errichtete Kohlensäureerzeugungsanlage ist wirtschaftlich, wenn

es sich um wertvolle Pflanzen handelt oder wenn die Anwendung in genügend großem Maßstabe erfolgt. (Gesundheitsing. 58. 257—61. 26/4. 1930. Essen.) HEINRICH.

R. M. Barnette und J. B. Hester, Die Einwirkung des Brennens auf die Ansammlung organischer Substanz in Waldböden. Durch das Brennen wird der Geh. an N u. organ. Substanz herabgesetzt. Vf. berechnet den N-Verlust in 42 Jahren auf 1126 Pfd. pro aere. (Soil Science 29. 281—84. April 1930. Florida, Univ.)

L. D. Baver, Beziehung von Menge und Art der austauschbaren Basen zur Struktur eines Kolloidtones. (Vgl. C. 1929. II. 2093.) Vf. sättigte einen durch Elektrodialyse entbasten Putnamton mit steigenden Mengen von Li, Na, K, Mg, Ca. Für die Rk. des so erhaltenen Tones gilt folgende Reihe: Li > Na > K > Mg > Ca > H; die spezif. Leitfähigkeit folgte der Reihe Na > Li > K > Mg > Ca. Die Flockungswerte der erstgenannten Reihe waren 536, 536, 217, 67, 67 Milliäquivalente auf 100 g Ton. Die einwertigen Kationen erhöhten die Ladung bis zum Sättigungsmaximum, zweiwertige erniedrigten sie. Der mittlere Radius des H-Ions wurde zu 136 m $\mu$ , der des Ca···Ions zu 148 m $\mu$  errechnet. Die Porenweite des Ca···Ions war erheblich größer als die des Na··Ions. Die Viscosität wurde zunächst durch kleine Mengen einwertiger Ionen herabgesetzt, dann bis zu einem Maximum gesteigert, im Sättigungsoptimum wiederum stark herabgesetzt u. mit beginnender Ausflockung wieder gesteigert. Die zweiwertigen Ionen setzten die Viscosität herab u. steigerten sie erst im Ausflockungspunkt erheblich. Die Viscosität folgt der Reihe: Li > Na > K > H > Ca > Mg. (Soil Science 29. 291—309. April 1930. Missouri, Univ.)

J. C. Ghosh und P. B. Bhattacharyya, Ionenadsorption aus primären Calciumphosphatlösungen durch die Hydrogele von Aluminiumoxyd, Kieselsäure und ihren Mischungen. Vff. studierten die Einw. von Aluminiumhydroxyd- u. SiO<sub>2</sub>-Hydratgel auf Lsgg. von CaH<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·2 H<sub>2</sub>O. Nach dem Schütteln wurden die Suspensionen in Kollodiumsäcken dialysiert u. im Dialysat die P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bestimmt u. aus der Differenz die adsorbierte P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> errechnet. 1. SiO<sub>2</sub>-Hydratgel adsorbiert Ca··· u. H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>' in äquivalenten Mengen. Vff. nehmen deshalb an, daß primär Ca··· Silicat entsteht, das sekundär H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>'-Ionen als elektropositives Gel adsorbiert. 2. Al-Hydratgel könnte nach

folgender Gleichung einwirken:

 $Al(OH)_3 + CaH_4(PO_4)_2 \Rightarrow CaHPO_4 + AlPO_4 + 3H_2O_4$ 

weil Ca<sup>··</sup> u. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in äquivalenten Mengen unter Neutralisation der sauren Lsg. adsorbiert werden. Vff. diskutieren die Argumente, die gegen diese Gleichung sprechen, ohne sich jedoch zu entscheiden. Die Neutralisationskraft des Bodens gegen Superphosphat führen Vff. auf die Ggw. der Oxydhydrate von Al u. Fe im Boden zurück. (Soil Science 29. 311—22. April 1930. Univ. of Dacca.)

W. H. Metzger, Austauschbare Basen in bewässerten Böden. Vf. überflutete einen lufttrockenen Boden von 20% W.-Geh. 75 Tage u. bestimmte seinen in 0,04-n. HCl l. Geh. an Ca, Mg, Mn, K, Na, NH4, Al u. Fe. Dieselbe Unters. wurde an vier Horizonten eines alten bewässerten Reisbodens im Vergleich zu einem jungfräulichen noch nicht bewässerten Bodens ausgeführt. Der bewässerte Boden war in den Horizonten Au. B an Ca u. NH4 angereichert, das K fand sich — im Gegensatz zu dem jungfräulichen Boden — in den tieferen Horizonten. Die Bewässerung erhöhte den Geh. an in HCl l. Al, Fe u. Mn; doch hatte der nicht bewässerte Boden in allen Horizonten infolge seiner höheren Acidität einen höheren Al-Geh. (Soil Science 29. 251—59. April 1930. Arkansas Agric. Exp. Ştat.)

Julius Stoklasa, Kali und Bodengare. Die Fruchtbarkeit des Bodens, die Garo des Bodens ist durch die Tätigkeit der im Boden lebenden Organismen bedingt. Alle Mikroorganismen im Boden, hauptsächlich die Cellulose u. Ligninstoffe zu Humus abbauenden Mikroben, brauchen das K für den Aufbau neuen lebenden Plasmas u. enthalten stets größere Mengen K u. P in ihrem Organismus. Verss. des Vf. erwiesen, daß dunch K die Zahl der Keime u. damit die Atmungsintensität des Bodens wesentlich gesteigert wird. Es findet im Boden eine biolog. Absorption des Kaliumions statt, die für die Fruchtbarkeit von großer Bedeutung ist. Die Nährstoffe werden durch die erhöhte Lebenstätigkeit der Bakterien mobilisiert u. in Formen übergeführt, die von den Pflanzenwurzeln leicht aufgenommen werden können. (Ernährung d. Pflanze 26. 121—24. 148—53. 1/4. 1930. Prag.)

Alfred Rentzsch, Samenunkräuter des Ackerlandes und ihre erfolgreiche Bekämpfung. Vf. behandelt die Unkrautvertilgung durch Hederich-Kainit. (Ernährung d. Pflanze 26. 175—77. 15/4. 1930.) Traugott Baumgärtel, Neue Forschungsergebnisse über die mikrobiologische Bodenanalyse. (Vgl. C. 1929. II. 2815. 1930. I. 2946.) Nachdem Vf. eine krit. Literatur- übersicht gegeben hat, werden kurz drei Verss. mit Aspergillus niger, Cladosporium herbarum u. Stichococcus vanabilis mitgeteilt, die es nicht unwahrscheinlich machen, daß auch Algen u. Pilze zur mikrobiolog. Bodenanalyse herangezogen werden können. (Landwirtschl. Jahrb. 71. 593—614. 1930.)

Manfred Köhn, Berichtigung zu der Arbeit: Beiträge zur Theorie und Praxis der mechanischen Bodenanalyse. Korrektur der früher (vgl. C. 1929. I. 1043) unrichtig wiedergegebenen OSEENschen Formel. (Landwirtschl. Jahrb. 71. 674. 1930.) TREN.

Géza Hatos und György Goll, Über die Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration mittels der Haber-Klemensiewiczschen Glaskette mit besonderer Rücksicht auf die Bodenuntersuchungen. Vff. stellten fest, daß die Haber-Klemensiewiczsche Glaskette zur Best. der Wasserstoffionenkonz. mit annehmbarer Genauigkeit gebraucht werden kann. Mit Rücksicht darauf, daß bei der Best. der Wasserstoffionenkonz. der Böden zwischen den mit der Anwendung von H<sub>2</sub>. u. Chinhydronelektrode gewonnenen Meßresultaten oft erhebliche Unterschiede sind, haben Vff. mit der Haber-Klemensiewiczschen Glaskette u. mit der Chinhydronelektrode gleichzeitig 15 Böden untersucht, wobei die ph-Werte mit beiden Methoden als beinahe übereinstimmend gefunden wurden, besonders wenn eine dünne wss. Suspension gebraucht wurde (Übereinstimmung auf 0,1 ph-Werte); in ganz dicken Suspensionen zeigten sich Schwankungen von 0,2—0,3 ph-Werten. — Die Unterss. werden fortgesetzt. (Magyar chem. Folyóirat 36. 33—39. März 1930. Budapest, Techn. Hochsch.) Sailer.

R. L. Andrew, Die Bestimmung von kleinen Mengen Jod im Boden und Wasser. 1 g getrockneter u. gepulverter Boden wird mit 1 ccm gesätt. Kaliumcarbonatlsg. in einer Nickelschale zunächst schwach erwärmt u. nach dem Trocknen 9 Min. über freier Flamme erhitzt, wobei dauernd gerührt werden muß. Nach dem Abkühlen wird mit 40 cem h. W. in einen 100-cem-Erlenmeyerkolben gespült, 5 Min. aufgekocht, fültziert u. den Filter zweimel mit h. W. zewaseben. Der Eilter der Schwachen der Filter zweimel mit h. W. zewaseben. filtriert u. das Filter zweimal mit h. W. gewaschen. Das Filtrat wird dann auf dem Wasserbade zur Trockne gedampft u. der Rückstand sorgfältig 1/2-1 Min. geglüht, daß das K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> nicht schmilzt. In der Kälte werden sodann 4 ccm 90°/0 ig. A. u. darauf 3 Tropfen W. hinzugefügt, nach 15 Min. langem Stehen wird mit einem Achatpistill gut durchgerührt u. dann der A. in eine kleine Platinschale abdekantiert. Die Extraktion wird dreimal mit je 2 ccm 95% ig. A. wiederholt. Die alkoh. Lsg. wird mit 1 Tropfen gesätt. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. u. 6 ccm W. langsam zur Trockne verdampft u. der Rückstand vorsichtig 10 Sek. geglüht. Nach dem Erkalten wird 1 ccm 95% ig. A. u. soviel W. hinzugegeben, daß sich das K2CO3 pastenförmig rühren läßt. Die Lsg. wird nun wieder dekantiert u. wieder wird dreimal mit je 2 ccm A. extrahiert. Die vereinigte alkoh. Lsg. wird mit 2 ccm W. langsam eingedampft. Es bleibt nur ein geringer Rückstand, den man glüht, indem man die Schale langsam durch die Bunsenflamme führt, u. den man dann in 4 Tropfen W. aufnimmt u. mittels Pipette in ein Colorimeterröhrchen (5 mm Durchmesser u. 80 mm Höhe) bringt; mit 3 Tropfen u. schließlich noch einmal mit 2 Tropfen W. wird auch der letzte Rest übergeführt. Eine Reihe von Standardlsgg, wird in ähnlicher Weise präpariert u. mit W. auf das nämliche Vol. gebracht wie die Unters.-Lsg. Zur colorimetr. Best. fügt man bei geringem Jodgeh. 0,03 ccm Chlf. (bei höherem  $J_2$ -Geh. etwas mehr) u. 1—2 Tropfen nitrithaltige H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (etwa 0,05 g KNO<sub>2</sub> auf 10 ccm 3-n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) hinzu. Die Röhrchen werden 30 Sek. geschüttelt, zentrifugiert u. dann wird die Farbtönung des Chlf. in diffusem Licht (helles Fenster, weißes Papier) verglichen. Vf. hat auf diese Weise 0,0002 mg Jod einwandfrei ermitteln können. — Zur Best. des Jods in W. werden 1—10 l mit 1—2 ccm gesätt. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. auf ein kleines Vol. eingedampft u. entre der Volleine volleige der Volleine von der Volleine von Gesätt. standene Ndd. abfiltriert. Das Filtrat wird dann zur Trockne gedampft, geglüht u. wie eine Bodenprobe weiterbehandelt. (Analyst 55. 269-75. April 1930. New Zealand, Dom. Lab., Dept. Scientific and Industr. Res.) WINKELMANN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Herstellung von Düngemitteln. Die zerstäubten geschm. Prodd. oder deren konz. Lsgg. werden plötzlich durch einen k. Luftstrom abgekühlt. Insbesondere werden Kalkstickstoff enthaltende Düngemittel nach diesem Verf. verarbeitet. (F. P. 679 701 vom 2/8. 1929, ausg. 16/4. 1930. D. Prior. 24/9. 1928.)

Gerhard Wansart und Felix Silbermann, Deutschland, Düngemittel. Künstlichen Düngemitteln werden zwecks feiner Verteilung, verbesserter Streubarkeit u.

Erhöhung der Düngewrkg. adsorbierende Stoffe, wie amorphe SiO<sub>2</sub>, vorzugsweise Kieselgur, Aktivkohle o. dgl., zugemischt. (F. P. 677 164 vom 21/6. 1929, ausg. 5/3. 1930.)

KÜHLING.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., übert. von: Robert Griessbach und Otto Schliephake, Ludwigshafen a. Rh., Düngemittel. Über erhitztes, aber ungeschmolzenes, bewegtes KHSO<sub>4</sub> wird gasförmiges NH<sub>3</sub> geleitet. Das ententstehende K(NH<sub>4</sub>)SO<sub>4</sub> ist staubtrocken u. backt nicht zusammen. (A. P. 1754 358 vom 23/8. 1928, ausg. 8/4. 1930. D. Prior. 16/9. 1927.)

KÜHLING.

Ives le Monies de Sagazan und Soc. des Phosphates et Superphosphates de Tebakka, Frankreich, Düngemittel. Ein Gemisch von 100 kg Rohphosphat, 60 kg Alkalisulfat u. 30 kg Kohle wird auf ca. 1000° erhitzt. Die porige M. enthält nach dem Abkühlen 17°/0 in Ammoncitrat l. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 20°/0 K<sub>2</sub>O u. 7°/0 S als CaSO<sub>4</sub>. (F. P. 679 800 vom 19/12. 1928, ausg. 17/4. 1930.)

Soc. Vilain Freres, Frankreich, Düngemittel. Es besteht aus einem NH<sub>3</sub>-Mg-Ca-Phosphat u. wird hergestellt, indem man auf Dolomit H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-Lsg. einwirken läßt u. das Rk.-Prod. mit NH<sub>3</sub> behandelt. (F. P. 36 282 vom 18/10. 1928, ausg. 30/4. 1930. Zus. zu F. P. 673 378: C. 1930. I. 2471.)

DREWS.

Zus. zu F. P. 673378; C. 1930. I. 2471.)

Theodore van Dusen Berdell, V. St. A., Herstellung eines Düngemittels. Fein zerkleinerter Rohphosphat wird mit einer zur Zers. ausreichenden Menge H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> behandelt. Das entstandene CaSO<sub>4</sub> wird aus der H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> enthaltenden Mutterlauge entfernt u. mit (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> bzw. CO<sub>2</sub> u. NH<sub>3</sub> behandelt. Das gebildete CaCO<sub>3</sub> wird von der (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lsg. getrennt. Zu der die H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> enthaltenden Lauge fügt man <sup>1</sup>/<sub>3</sub> des erhaltenen CaCO<sub>3</sub> nebst einer entsprechenden Menge Ca(OH)<sub>2</sub> zu. Die entweichende CO<sub>2</sub> wird wieder verwendet, während das CaHPO<sub>4</sub> mit der (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> enthaltenden Lauge vereinigt wird. Nachdem diese vereinigte Lsg. zur Trockne eingedampft ist, wird der Rückstand gekörnt u. als Düngemittel verwendet. (F. P. 679 572 vom 30/7. 1929, ausg. 15/4. 1930.)

Theodore van Duzen Berdell, V. St. A., Herstellung von Dicalciumphosphat. Man stellt eine gleichteilige Mischung von HCl u.  $\rm H_2SO_4$  her u. behandelt damit den Rohphosphat. Der feste Rückstand wird durch Filtration abgetrennt u. das Filtrat mit Alkalihydroxyd behandelt, wobei neben dem CaHPO $_4$  eine Alkalichloridleg. erhalten wird. Eine Abänderung dieses Verf. besteht darin, daß man die Alkalichloridleg. elektrolysiert, wobei Alkalihydroxyd u. Cl $_2$  erhalten werden. Letzteres leitet man zusammen mit  $\rm SO_2$  in W. ein, so daß das benötigte Gemisch der beiden Säuren erhalten wird:  $\rm 3\,Cl_2 + 3\,SO_2 + 6\,H_2O \longrightarrow 6\,HCl + 3\,H_2SO_4$ . (F. P. 679 573 vom  $\rm 30/7.~1929,~ausg.~15/4.~1930$ .)

Theodore van Duzen Berdell, V. St. A., Herstellung eines Düngemittels. Man clektrolysiert eine Lsg. von KCl, leitet das erhaltene Cl<sub>2</sub> zusammen mit SO<sub>2</sub> in W., fügt zu dem entstandenen Gemisch von HCl u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Rohphosphat, wobei neben CaSO<sub>4</sub> noch H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> erhalten wird. Das CaSO<sub>4</sub> wird abgetrennt u. unter Druck bei erhöhter Temp. mit KOH in Ggw. von CO<sub>2</sub> behandelt. Das CaCO<sub>3</sub> wird vom K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrennt u. zwecks Bldg. von CaHPO<sub>4</sub>, nötigenfalls zusammen mit Ca(OH)<sub>2</sub>, zu der oben erhaltenen H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> gegeben. Man bringt das CaHPO<sub>4</sub> nunmehr in die Lsg. des K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, konz. unter Rühren u. zerstäubt im h. Luftstrom. Dem körnigen Endprod. gibt man noch körniges NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> zu. (F. P. 679 574 vom 30/7. 1929, ausg. 15/4. 1930.)

Theodore van Duzen Berdell, V. St. A., Herstellung eines Düngemittels. Rohphosphat wird mit einer Sulfat- u. Nitrationen enthaltenden Säuremischung behandelt, das CaSO<sub>4</sub> abgetrennt u. die Mutterlauge mit Alkalihydroxyd behandelt, wobei CaHPO<sub>4</sub> neben Alkalinitrat erhalten wird. Man trennt beide u. engt die letzteres enthaltende Lsg. bis zur Trockne ein. Zuletzt mischt man das Alkalinitrat mit dem CaHPO<sub>4</sub>. (F. P. 679 575 vom 30/7. 1929, ausg. 15/4. 1930.)

Drews.

(F. P. 679 575 vom 30/7. 1929, ausg. 15/4. 1930.)

Theodore van Duzen Berdell, V. St. A., Herstellung eines Düngemittels. Man erhält ein (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. CaHPO<sub>4</sub> enthaltendes Düngemittel, indem man zunächst auf KCl zwecks Herst. von KHSO<sub>4</sub> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> einwirken läßt. Das KHSO<sub>4</sub> wird mit NH<sub>3</sub> neutralisiert. Die erhaltene HCl läßt man auf Rohphosphat einwirken u. behandelt die Mutterlauge mit Ca(OH)<sub>2</sub>, so daß CaHPO<sub>4</sub> ausgefällt wird. Letzteres wird zu dem oben erhaltenen Prod. aus K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zugefügt. (F. P. 679 576 vom 30/7. 1929, ausg. 15/4. 1930.)

Theodore van Duzen Berdell, V. St. A., Herstellung eines Düngemittels. Man läßt H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> mit CaSO<sub>4</sub> in Ggw. von NH<sub>3</sub> reagieren. Man arbeitet so, daß man auf das

Rk.-Prod. zwischen einer Säure u. Rohphosphat NH<sub>3</sub> einwirken läßt, wobei der Druck gegebenenfalls erhöht sein kann. (F. P. 679577 vom 30/7. 1929, ausg. 15/4. 1930.) Dr.

M. Kondor, Budapest, Bodenverbesserung, dad. gek., daß man gemahlenen zeolithfreien vulkan. Tuff entweder allein oder mit Ca- oder Mg-Verbb. auf den zu verbessernden Ackerboden streut. Unter anderen Eigg. des Tuffs ist hervorzuheben, daß er die Düngemittel bindet u. dadurch vor dem raschen Auflösen durch W. bewahrt. (Ung. P. 96274 vom 20/4. 1927, ausg. 2/11. 1929.)

G. König.

Chemische Fabrik Ludwig Meyer, Mainz, Saatguttrockenbeize. Pulverförmig bleibende, als Saatguttrockenbeize verwendbare Mischung aus calciniertem CuSO<sub>4</sub> u. die Staubform erhaltenden As-Verbb., dad. gek., daß als As-Verb. Calciumarsenit mit oder ohne Beigabe von anderen Fungiciden oder von Füllstoffen benutzt wird.—

Z. B. 75 g calciniertes CuSO<sub>4</sub> u. 25 g Ca<sub>3</sub>(AsO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> oder 40 g calciniertes CuSO<sub>4</sub>, 25 g Ca<sub>3</sub>(AsO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> u. 35 g CuCO<sub>3</sub>. (D. R. P. 493 007 Kl. 45 l vom 6/9. 1924, ausg. 1/3. 1930.)

La Littorale (Soc. an.), Frankreich, Schädlingsbekämpfungsmittel, insbesondere gegen Schädlinge der Reben, bestehend aus einem Gemisch eines l. Ba-Salzes, Na-Arseniat u. Alkali, z. B. aus 1000 kg Ba(OH), 400 kg Na-Arseniat u. 100 kg Ca(OH). Beim Auflösen des Gemisches in W. bildet sich Ba-Arseniat. (F. P. 670 004 vom 4/6. 1928, ausg. 23/11. 1929.)

# VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

V. Tafel, Das Metallhüttenwesen im Jahre 1929. Die Fortschritte beschränken sich im wesentlichen auf Verbesserungen bereits bestehender Verff. u. App. Die damit im Zusammenhang stehenden wissenschaftlichen Unterss. werden erwähnt. (Metallbörse 20. 874—75. 19/4. 1930. Breslau.)

WILKE.

Arthur F. Taggart, T. C. Taylor und A. F. Knoll, Chemische Reaktionen bei der Flotation. Es wird vorausgesetzt, daß bei der Flotation mit l. Reagenzien alle Erscheinungen, die die Sammlung beherrschen, durch einfache chem. Rkk. zwischen den Reagenzien u. den auf den Oberflächen der behandelten Teilchen sich befindenden Verbb. kontrolliert werden. Tatsachen, die allerdings noch nicht alles beweisen, werden zur Unterstützung dieser Hypothese angeführt. Ganz besonders zahlreich sind die experimentellen Unterlagen über die Natur dieser chem. Rkk. Dann werden Gegengründe gegen die klass. Erklärung der Brownschen Bewegung vorgebracht u. dafür eine andere Hypothese des Mechanismus der Brownschen Bewegung gegeben u. einige Beweise hierfür besprochen. Vff. gelang es, zu zeigen, daß eine gute Übereinstimmung zwischen der Brownschen Bewegung u. den Sammlereigg. bei der Differentialflotation von Pb-Zn-Fe-SiO<sub>2</sub> besteht. (Techn. Publ. Amer. Inst. Mining metallurg. Engineers 1930. No. 312. 31 Seiten. New York [N. Y.], Columbia Univ.) WIL. C. Ficai und P. Piacentini, Untersuchungen über die Entschwefelung der Pyrit-

C. Ficai und P. Piacentini, Untersuchungen über die Entschwefelung der Pyritasche. Die Entschwefelung des Pyrits vollzieht sich im Hochofen unter Bldg. von CaS, das sich in der Schlacke zum größten Teil löst. Immerhin erfordert diese Lsg. eine sehr hohe Temp., so daß eine vorhergehende Entschwefelung des Minerals in allen den Fällen lohnend ist, wo sie sich mit einer anderen Reinigungsoperation, z. B. der Entkupferung verbinden läßt. Vff. haben das Material vor u. nach der Entschwefelung im Muffelofen u. bei 1000° auf seinen Geh. an Gesamt-S, l. Sulfaten, unl. Sulfaten u. Sulfiden untersucht u. kamen zu den folgenden Ergebnissen: Die Entschwefelung geht vollständig in der Verbrennungskammer vor sich, u. zwar in um so höherem Maße, je mehr die Temp. steigt. Ein Zusatz von 0,5—1°/<sub>0</sub> Kohlepulver zu dem in Brikettform gebrachten Material begünstigt deshalb die Entschwefelung. Bei 1000° liegt der ganze S noch in Form von Sulfat vor, das sich um so schwieriger zers., je geringer die Konz. im Material ist. (Giorn. Chim. ind. appl. 11. 349—53. Aug. 1929. Bologna, Kgl. Ingenieurschule.)

Werner Köster, Zur Frage des Stickstoffs im technischen Eisen. Im Anschluß an seine früheren Arbeiten (vgl. C. 1930. I. 2301) bespricht Vf. den Einfluß des N auf die Eigg. des techn. Stahls. N bleibt auch bei langsamer Abkühlung in übersätt. fester Lsg. u. scheidet sich erst bei geringem Erwärmen im Laufe längerer Zeit aus. Parallel mit dieser Nitridausscheidung verläuft die Änderung der Koerzitivkraft (die bekannte Erscheinung der magnet. Alterung) u. der elektr. Leitfähigkeit. Zugfestigkeit u. Härte nehmen ab, die Lösungsgeschwindigkeit in Säuren nimmt zu, die Dehnung wird wenig beeinflußt. Die Löslichkeit des N im Fe beträgt bei 100° 0,001°/0 u. steigt bis zu 0,02°/0

bei 400°. Der N-Geh. ist von der metallurg. Vorbehandlung des Stahls abhängig, u. der Unterschied in den Eigg. von Thomas- u. Siemens-Martinstahl hauptsächlich auf den verschiedenen N-Geh. zurückzuführen. — Weiterhin hat Vf. den Zusammenhang der sogenannten Kraftwirkungsfiguren mit der der Ausscheidung des Nitrids untersucht u. festgestellt, daß eine Kaltverformung die Nitridabscheidung beschleunigt, u. dieses an den Gleitslächen auftretende Nitrid die Ätzbarkeit des verformten Gebietes bedingt. Von der mechan. Alterung jedoch sind die Kraftwirkungsfiguren unabhängig. (Arch. Eisenhüttenwesen 8. 637—58. April 1930. Dortmund.)

Franz Nehl, Über die mechanische Eigenschaften kupferlegierter Stähle unter besonderer Berücksichtigung der Wärmebehandlung. An gewalzten, geschmiedeten u. gegossenen Stählen mit verschiedenen C-Gehh. werden Unterss. angestellt über den Einfluß eines Cu-Zusatzes von rund 1% auf die Streckgrenze, Zerreißfestigkeit, das Verhältnis beider, Dehnung, Kontraktion, Kerbzähigkeit u. Brinellhärte, wobei auch die verschiedensten Wärmebehandlungen berücksichtigt werden. Insbesondere wird die Verbesserung der mechan. Eigg. durch Anlassen nach n. Abkühlung untersucht, wobei das Verhältnis Streckgrenze zu Zerreißfestigkeit, sowie das Verhältnis Warmfestigkeit zu Zerreißfestigkeit bei Raumtemp. besonders günstig beeinflußt wird. Betrachtungen über die sog. Ausscheidungshärte u. die Veredlung. Dieselbe tritt ein nach dem Anlassen ohne vorherige Abschreckung im Gegensatz zu anderen Arten der Veredlung, wie z. B. bei Duraluminium. Daher eignet sich Cu-Stahl als Baustahl, Kesselbaustoff, für Schmiedestücke u. Stahlgußteile. Vergleiche mit anderen Stahlsorten ohne Cu-Zusatz. (Stahl u. Eisen 50. 678—86. 15/5. 1930. Mülheim-Ruhr, Mitt. Vers.-Anst. Ver. Stahlw. A.-G., Abt. Stahl- u. Walzw. Thyssen.)

Herbert Buchholtz und Werner Köster, Über die Anlaβhärtung kupferlegierten Stahles. An einer Fe-Cu-Legierung mit 5°/₀ Cu, sowie an einem Stahl mit 2°/₀ Cu, ferner an Cu-Cr-Stählen mit rund 1°/₀ Cu neben rund 0,4°/₀ Cr werden an Hand von Best. von Festigkeitseige., Kerbzähigkeit, Brinellhärte, Dauerstandfestigkeit, ferner elektr. Leitfähigkeit, Koerzitivkraft, Remanenz, spezif. Gewicht die Erscheinungen der Anlaßhärtung verfolgt, wobei verschiedene Wärmebehandlungen berücksichtigt werden. Die Anlaßhärtung ist auf eine Ausscheidung von Cu aus dem an ihm übersätt. α-Eisen zurückzuführen. Die Löslichkeit von α-Eisen für Cu beträgt zwischen Raumtemp. u. 600° etwa 0,4°/₀; sie nimmt dann zu auf etwa 3,4°/₀ bei der eutektoiden Temp. von 810°. — Aus dem an C u. Cu gleichzeitig übersätt. α-Eisen scheiden sich beide Stoffe weitgehend unabhängig voneinander ab. Ferner wird festgestellt, daß bei der Abkühlung aus dem γ-Mischkrystallgebiet sich ein an Cu übersätt. α-Mischkrystall bildet. — Betrachtungen über die prakt. Vorteile des Cu-Cr-Stahles, sowie der Anlaßhärtung desselben. Gleichmäßige Durchhärtung, Alterungsbeständigkeit nach der Anlaßhärtung. Insbesondere werden Warmstreckgrenze u. Dauerstandfestigkeit verbessert. (Stahl u. Eisen 50. 687—95. 15/5. 1930. Dortmund, Mitt. Forsch.-Inst. Ver. Stahlw. A.-G.)

Charles Mc Knight, Nickelhaltige Stahlschmiedestücke. Die Herst., Anwendung, Analysen, Wärmebehandlung u. Eigg. von Schmiedestücken, die größer als 4 Zoll im Durchmesser sind oder gleichwertigen Querschnitt besitzen, werden kurz erklärt. Die Legierungen, die bei Stahlschmiedestücken benutzt werden, sind Ni, Cr, Mo u. V, u. lassen sich einteilen in: Ni-Stähle, Ni-Cr-, Ni-Cr-Mo-, Ni-Mo-, Ni-V-, Ni-Cr-V- u. Ni-Cr-V-Mo-Stähle. Die einzelnen Sorten werden genauer behandelt. (Iron Age 125. 851—52. 902. 20/3. 1930. New York, International Nickel Co.) WILKE.

Karl Aders, Einfluß des Alterns auf das Verhalten weichen Stahles bei Schwingungsbeanspruchungen. Die Arbeit hat Unterss. über den Einfluß einer stat. u. dynam. Vorbeanspruchung sowie einer anschließenden Alterungsbehandlung auf das Verhweicher Stähle bei Schwingungsbeanspruchung zum Gegenstand. 5 Millionen Lastwechsel bei der Belastung der Dauergrenze bewirken danach bei Stahl W (0,08% C, 0,44% Mn, 0,05% Si, 0,023% Pu. 0,047% S) eine Erhöhung der Dauergrenze um 1 kg/qmm, während sie bei Stahl S (0,070% C, 0,44% Mn, 0,01% Si, 0,036% Pu. 0,047% S) unverändert bleibt. Eine gleiche Vorbehandlung ist auf die Werte des Zugvers. ohne Einfluß. Unterwirft man die Versuchswerkstoffe einer Biegeschwingungsbeanspruchung mit einer Grenzlast von 25% bzw. 33½ % oberhalb der Dauergrenze bei einer Lastwechselzahl von 100 000 bzw. 300 000, so wird die Dauerfestigkeit der beiden Stähle sehr verschieden beeinflußt. Die Ergebnisse bei beiden Werkstoffen zeigen Streuungen, die bei der 33½ % öig. Überbeanspruchung stärker sind als bei der 25% Dabei ergibt sich ein deutlicher Zusammenhang zwischen den Dauer-

festigkeitswerten der einzelnen Probestäbe u. den während ihrer Vorbeanspruchung gemessenen Dämpfungen: Die Dauerfestigkeit fällt um so niedriger aus, je stärker der Stab während der Vorbelastung dämpft. Durch eine Vorbeanspruchung 25% oberhalb der ursprünglichen Dauergrenze wird die Dauerfestigkeit bei Stahl W um 5% erhöht, bei Stahl S um 8% erniedrigt. Eine Vorbeanspruchung 33½ % oberhalb der Dauergrenze hat bei Stahl S eine Herabsetzung um 17% zur Folge, während die Dauergrenze von Stahl W im Mittel denselben Wert ergibt wie im Ausgangszustand. Auch die Dämpfungsfähigkeit der Werkstoffe wird durch die angewandten Überbeanspruchungen sehr verschieden beeinflußt. Stahl W wird dynam. zäher, Stahl S dynam. spröder. Die Dämpfung-Zeit-Kurven zeigen nach einer Überbeanspruchung denselben Verlauf wie vorher, doch werden bei Belastungen unterhalb der Vorlast die Dämpfungsendwerte auf den einzelnen Laststufen sehr bald erreicht, ohne daß die Dämpfungswerte nach Einstellen einer neuen Belastung die starken Veränderungen durchliefen, wie sie bei den unbehandelten Werkstoffen beobachtet werden konnten. Nach einer dynam. Überbeanspruchung zeigen die im Zugvers. geprüften Festigkeitseige, von Stahl S erhebliche Änderungen, während sie bei Stahl W völlig unbeeinflußt bleiben. Eine Alterungsbehandlung anschließend an die dynam. Vorbeanspruchung durch Lagern oder durch einstd. Anlassen auf 250° ist weder auf das Verh. der vorliegenden Werkstoffe bei sehwingender Belastung noch auf die im stat. Zugvers. ermittelten Festigkeitseigg. von Einfluß. (Mitt. Forsch.-Inst., Vereinigte Stahlwerke A.-G., Dortmund 1. 201—21. 1929.)

- D. Brzeziner, Zinkstaub. Kurze Zusammenfassung über die Gewinnung, die Transportarten u. die Zus. von Zn-Staub je nach seiner Herkunft, weiter über seine Verwendung als Reduktionsmittel u. Methoden zur Wertbest. (Metallbörse 20. 790 bis 791. 9/4. 1930.)

  POETSCH.
- W. R. Manny und William Adam jr., Fortschritt im elektrischen Schmelzverfahren für Zink. Die Atlantic Zinc Works in Brooklyn, N. Y., haben zur Herst. ihres Zn für Photogravüre an Stelle der Graphittiegel in mit Öl u. Kohle gefeuerten Öfen einen Ajax-Wyatt-Induktionsofen mit gutem Erfolge zum Zn-Schmelzen eingeführt. Die Handhabung u. die Veranlassung zum Übergang zu dem neuen Verfwerden erklärt. Die Schmelzkosten sind so gegen früher vermindert worden u. gleichzeitig wird ein deutlich verbessertes Prod. gewonnen. (Metal Ind [New York] 28. 118—20. März 1930.)
- W. A. Wanjukow, Schmelzen von sulfidischen Kupfererzen und Konzentraten in Staubform. Die Verss. haben die Möglichkeit der Verbrennung von staubförmigen sulfid. Cu-Erzen u. Konzentraten im metallurg. Ofen ergeben, wobei die nichtflüchtigen Teile der Schmelze restlos im Ofen zurückbleiben. Die Feuchtigkeit der Sulfide beinflußt die Zunahme des SO<sub>3</sub>-Geh. in den Abgasen, wodurch das Verhältnis SO<sub>2</sub>: SO<sub>3</sub> weitgehend geregelt werden kann. Im Vergleich zur n. Schmelze ergibt sich bei der Verbrennung der Sulfide in Staubform eine Kohleersparnis von 50°/0. Die Entschwefelung kann auf 90—95°/0 getrieben u. ebenfalls in weiten Grenzen geregelt werden. Das Schmelzen der Sulfide in Staubform zeigt folgende Vorteile: Rascher Verlauf des Schmelzens; Verwertung der SO<sub>2</sub> der Abgase; restlose Entfernung des ZnO aus dem Ofen; Gewinnung Cu-ärmerer Schlacken; hoher Entschwefelungsgrad, was die Verarbeitung armer Erze u. Konzentrate ermöglicht. (Nichteisenmetalle [russ.: Zwetnyje Metally] 1930. 365—76.)

André Courty, Untersuchung der Guβfähigkeit von Aluminium und Alpax bei konstantem Druck. Die Gußfähigkeit steigt mit der Erhöhung der Gußtemp. Bei sonst gleichen Bedingungen ist die Gußfähigkeit von Alpax ca. 30% größer, als die des Al, bei niedrigen Gußtempp. ist sie doppelt so groß. Die Temp. der Gußform hat bis zu 200% nur geringen Einfluß, dann steigt die Gußfähigkeit schnell mit steigender Temp. der Form. Alkal. Raffinierung, wiederholtes Schmelzen, Dauer der Erhitzung u. Überhitzung haben zwar Einfluß auf die mechan. Eigg., aber nur unbedeutende Wrkgg. auf die Gußfähigkeit des Alpax. (Compt. rend. Acad. Sciences 190. 936—38. 14/4. 1930.)

Edmund Downs, Elektrolytische Goldraffinierung. Nach einer Behandlung der grundlegenden Rkk., der Faktoren, die die Goldchloridkonz. beeinflussen, der anod. Leg. nur mit direktem Strom wird das in der Praxis angewandte Verhältnis des Gleichu. Wechselstroms besprochen. Es beträgt 100:110 u. gibt noch bei Anoden mit bis zu 10% Ag gute Resultate. Die Gewichte des gel. u. abgeschiedenen Au sind dabei

vollkommen von dem Wert des Gleichstroms abhängig, während der Wechselstrom keine direkte elektrolyt. Wrkg. besitzt, obwohl seine Anwendung die Wirksamkeit des Anodenstroms beträchtlich erhöht. Die Frequenz des Wechselstroms ist von großer Bedeutung. Dann werden der Kathodennd., die Feingoldausbeute, die Zirkulation u. der Elektrolyt u. die Zus. der Anode behandelt. Im allgemeinen beträgt das Gewicht des Anodenschlamms von einer Anode mit 90% Au, 8% Ag u. 2% Cu rund 10% des Gewichts des abgeschiederen Au, er enthält 5—15% Au. Als allgemeine Regel kann aufgestellt werden, daß man bei k. Lsgg. u. hohen Stromdichten viel weniger Au in den Schlamm bekommt als bei niedriger Stromdichte u. h. Elektrolyten. Ein größerer Meinungsaustausch beschließt die Arbeit. (Metal Ind. [London] 36. 141—43. 152—53. 31/1. 1930.)

Atomi Osawa, Röntgenographische Untersuchung der Systeme Nickel-Kobalt und Eisen-Kobalt. (Vgl. C. 1929. II. 3102.) Die Unterss. des Vf. bestätigen die von Masumoto (C. 1927. I. 796) aufgestellten Diagramme der Systeme Ni-Co u. Fe-Co. — System Ni-Co. Das angewandte Ni ist Mond-Ni mit 0,10°/₀ Fe; 0,037°/₀ C; 0,019°/₀ S, 0,006°/₀ Si; 0,013°/₀ Cu. Die Legierungen werden im Tammann-Ofen zusammengeschmolzen u. dann noch 3 Stdn. bei 1100° im H₂-Strom ausgeglüht. Die Gitterkonstante wächst linear mit zunehmendem Co-Geh. Daraus bestimmt der Vf. die Gitterkonstante des kub. γ-Co (α-Co, der Ref.) zu 3,525 Å. Beim hexagonalen Co (die Mischkrystalle Ni-Co sind bis 80°/₀ Co kub., von 80—100°/₀ Co hexagonal) ändert sich die α-Achse kaum mit zunehmendem Ni-Geh., die α-Achse wird jedoch hierdurch wesentlich kleiner. System α-Fe-Co. Die Kurve Gitterkonstante-Co-Geh. ist eine solche zweiten Grades; sie erfüllt also VEGARDs Gesetz nicht. (Science Reports Töhoku Imp. Univ. 19. 109—21. März 1930. Research Inst. for Iron, Steel and other Metals.) Faber.

Shūzō Ueno, Über die Beziehung zwischen der Farbe und dem Aufbau einiger binärer und ternärer Silberlegierungen, ausgeführt im sichtbaren Gebiet. Der Vf. untersucht die Zusammenhänge zwischen der Farbe u. dem Aufbau einiger binärer u. ternärer Ag-Legierungen. Als Lichtquelle benutzt er eine 200 Watt-Lampe; er photographiert die von den verschiedenen Legierungen reflektierten Spektra u. vergleicht deren Intensität in der Umgebung von \(\lambda\) 656 (C-Linie) mit der C-Linie eines direkt mit bestimmter Belichtungszeit aufgenommenen H-Spektrums. Prakt. verfährt er so, daß er die Belichtungszeit der reflektierten Spektren so lange verändert, bis er dieselbe Intensität erhält wie die der Vergleichslinie; die so erhaltenen Zeiten sind der Intensität des reflektierten Lichtes umgekehrt proportional. Außerdem mißt der Vf. die Länge des Spektrums u. erhält so ein Maß für die Gesamtreflexion. — Für das Ag-Al-System findet er: Die Kurve der Intensität der Reflexion hat ein Maximum bei der Verb. AlAg3, einem Kniek bei AlAg2 u. ein Minimum bei der eutekt. Zus. Die Kurve der Gesamtreflexion ist im allgemeinen horizontal, zeigt aber ein Maximum bei AlAg3; der Verb. AlAg2 entspricht ein Minimum. — Al-Ag-Zn (C. 1930. I. 2153); Schnitt bei 10% Zn, untersucht von 0—40% Al; die Intensitätskurve weist zwei Knicke auf, den einen bei 5% Al, den anderen bei 10% Al, u. außerdem ein Minimum bei 30% Al. Die Reflexionskurve zeigt ein Minimum bei 50% Al u. einen Knick bei 10% Al — Ag-Cu-Zn (C. 1930. I. 2153); Schnitt bei 30% Ag. Die Reflexionskurve zeigt ein Minimum bei 50% Ag. Die Reflexionskurve steigt linear vom Cu-Zn-Ende bis zum Ag-Zn-Ende des Diagramms. (Memoirs Coll. Science, Kyoto Imp. Univ.)

M. Haas und D. Uno, Beitrag zum Härtungsproblem von Kupfer-Silber-, Beryllium-Kupfer- und Zink-Kupferlegierungen. Es werden differential-dilatometr. Unterss., elektr. Widerstandsmessungen, sowie mkr. Unterss. ausgeführt an Cu-Ag-Legierungen mit 0—40% Cu, an einer vergüteten Cu-Be-Legierung mit 2,5% Be, sowie an Cu-Zn-Legierungen mit 53,5—67% Cu. Unterss. über die Mischkrystallgrenzen, sowie Härtungserscheinungen beim Wiederanlassen abgeschreckter Proben, ferner über Umwandlungsgebiete bei Messinglegierungen. Einfluß verschiedener Wärmebehandlungen auf die Härte. Aufstellung eines Teilschaubildes Cu-Ag von 0—12% Cu. Vergleiche mit den Ergebnissen früherer Unterss. Umfangreiche Literaturzusammenstellung. (Ztschr. Metallkunde 22. 154—58. Mai 1930.)

G. Wassermann, Zur Frage der molekularen oder atomaren festen Lösung einer Metallverbindung im Grundmetall. An Hand von Röntgenaufnahmen mittels DEBYE-SCHERRER-Diagramme werden Unterss. angestellt über die Mischkrystallbldg. von Zn u. Mg mit Al. 1 Atom-% Zn erniedrigt die Gitterkonstante des Al bei Mischkrystall-

bldg. um etwa 0,001 Å; 1 Atom. % Mg dagegen erhöht die Gitterkonstante um etwa 0,0045 Å. Mg u. Zn im atomaren Verhältnis 1:2 weitet das Al-Gitter ebenfalls auf. An Hand dieser Unterss. werden Betrachtungen angestellt, ob die Verb. MgZn<sub>2</sub> bei der Mischkrystallbldg. mit Al molekular oder atomar gel. ist. Die Vers.-Ergebnisse sprechen für eine atomare Lsg. (Ztschr. Metallkunde 22. 158—60. Mai 1930. Berlin-Dahlem.)

G. Wassermann, Über die Vergütung einer Constructallegierung. An einer Constructallegierung mit rund 7°/0 MgZn<sub>2</sub> werden nach Abschrecken Alterungsverss. einmal bei Raumtemp., das andere Mal bei 80° ausgeführt u. röntgenograph. mittels Debye-Scherren. Diagramme verfolgt. Dabei wird festgestellt, daß die Gitterkonstante von techn. Constructaldraht bei der Kaltvergütung innerhalb eines Tages, bei der Vergütung bei 80° innerhalb ¹/₂ Stde. um etwa 0,0015 Å abnimmt. Die Vergütung beruht auf einer Ausscheidung von MgZn<sub>2</sub>, wobei bei der Vergütung bei 80° bereits nach ¹/₂ Stde. die stärkste Linie des MgZn<sub>2</sub> im Röntgenbild nachzuweisen ist. Bei der Alterung bei Raumtemp. gelingt es dagegen nicht, die Ausscheidung von MgZn<sub>2</sub> nachzuweisen. (Ztschr. Metallkunde 23. 160—62. Mai 1930. Berlin-Dahlem.) Edens.

nachzuweisen. (Ztschr. Metallkunde 23. 160—62. Mai 1930. Berlin-Dahlem.) EDENS.

R. Schulze, Die Wirkung des Gefügeaufbaues von Messing auf die Eigenschaften und die Verformbarkeit. Die Verarbeitung einiger Messinge u. Sondermessinge wird geschildert. (DINGLERS polytechn. Journ. 344. 173—76, 1929. Berlin-Mariendorf.) WIL.

Armel Sévault, Untersuchung von Spezialaluminiumbronzen mit Zink, Silicium und Antimon. Teil I. Ausführliche Wiedergabe der bereits referierten Veröffentlichung (C. 1930. I. 3350). Ergebnisse der Messungen des elektr. Widerstandes, der Thermoelektrizität, der Härte, der D. u. der mikrograph. Unterss. u. der Bestst. der Umwandlungspunkte. (Rev. Métallurgie 27. 64—82. Febr. 1930.)

LORENZ.

—, "Was ist eine Bronze?" Eine Besprechung der amerikan. Nomenklatur, die

—, "Was ist eine Bronze?" Eine Besprechung der amerikan. Nomenklatur, die zeigt, welche Unübersichtlichkeit u. teilweise direkt falsche Benennung auf diesem Gebiete herrscht. (Iron Age 125. 236—37. 16/1. 1930. U. S. Bureau of Stand.) WIL.

Julio Orozco Diaz, Die Röntgenstrahlen in der Metallographie. Zusammenfassung. (Chemia 7. 217—31. Febr. 1930.)
WILLSTAEDT.

Tomiya Sutoki, Über die Druck-Spannung-Beziehung bei der Kerbschlagprobe. Der Vf. führt Kerbschlagproben bei verschiedenen Tempp. bis zu 650° aus. Geprüft werden Kohlenstoffstähle mit 0,3 u. 0,5°/<sub>0</sub> C. Die genaue Vers.-Anordnung u. Ergebnisse sind im Original nachzulesen. (Seience Reports Tôhoku Imp. Univ. 19. [1] 1—15. März 1930.)

Léon Guillet und Jean Cournot, Bemerkungen über das Kalthärten und Ausglühen von Metallen und Legierungen. Vff. bringen eine Reihe theoret. u. prakt. Einwendungen gegen die Ausführungen von Guichard, Claussmann u. Billon (vgl. C. 1930. I. 1692). Vor allem wird davor gewarnt, die Härtung bis zum Maximum zu treiben, da die dabei auftretenden inneren Spannungen eine große Bruchgefahr mit sich bringen, wenn das so gehärtete Metall therm., mechan. oder Korrosionswrkgg. ausgesetzt wird; auch die Reinheit des Metalls ist von Einfluß auf den zulässigen Härtungsgrad. Ein anderer Einwand richtet sich gegen die angegebenen Unterschiede der Härtung von gegossenem u. geglühtem Material. Die ursprünglichen Unterschiede der beiden Zustände können rein physikal. Natur sein (Krystallgröße), das feinst krystallisierte Prod. ist dann das härteste, u. die Kalthärtung bringt das verschiedene Ausgangsmaterial zum gleichen Endzustand. Die ursprünglichen Unterschiede können auch physikal.-chem. Natur sein, in diesem Falle kann eine krystallin. chem. Homogenität nicht erzielt werden, u. die Härte des gegossenen u. des geglühten Metalls bleibt verschieden. (Compt. rend. Acad. Sciences 190. 905—08. 14/4. 1930.) WRESCHNER.

Werner Heiligenstaedt, Die Abkühlung des Blockes vom Guß bis zur Blockstraße. Nach einer Besprechung über den Einfluß des Abkühlungsvorganges auf die Blocktemp. u. somit auf die Kosten für den Arbeitsaufwand der Blockstraße wird die Abhängigkeit der Gleichmäßigkeit der Blocktemp. von der Kühlzeit in der Gußform, ferner von der Förderzeit des Blockes von der Gießgrube zum Tiefofen, sowie von der Ausgleichszeit in den Tieföfen untersucht. Die ausgleichende Wrkg. von geheizten u. ungeheizten Tieföfen, sowie der in ihnen eintretende Temperaturverlust wird rechner. verfolgt; ferner der große Einfluß der Förderzeit auf die Blocktemp. Der wichtigste Abschnitt der Abkühlung ist die Erstarrung in der Gußform, wobei der Einfluß der Stehzeit in der Gußform, sowie der Wandstärke derselben rechner. verfolgt u. mit Betriebsergebnissen verglichen wird. (Arch. Eisenhüttenwesen 3. 709—16. Mai 1930. Saarbrücken.)

- —, Schmelzen und Gießen einiger hochschmelzender Legierungen. (I.) Beschreibung der für das Gießen von eisenfreien Nickellegierungen Verwendung findenden Öfen, Tiegelarten u. Desoxydationsmittel. Wesentlich für die Güte des Gusses ist genaue Innehaltung der Gießtemp., deren Einfluß auf die technolog. Eigg. einer Ni-Cu-Zn-Legierung (Neusilber) sich z. B. in einer Erniedrigung der Bruchgrenze um 50% bei nur 60% Unterschied der Gießtempp. äußert. (Metallbörse 20. 1042—43. 10/5. 1930.)
- G. Müller, Schweißtechnik und Gießerei. Vf. erörtert zunächst die Anwendung der Schweißverff. auf die in der Gießerei auftretenden Werkstoffe, Gußeisen, Stahlu. Temperguß. Die weiteren Ausführungen behandeln die Aufbewahrung des Acetylens in den bekannten, mit einer porösen Füllmasse versehenen Stahlflaschen. Die verschiedenen, zur Aufnahme der Acetylenacetonlsg. verwendeten porösen Massen werden kritisiert. Dann wird eine Torfmasse empfohlen, der ein Schutzstoff beigegeben wird, welcher sich bei wenig erhöhter Temp. unter Gasbldg. endotherm zers., u. auf diese Weise eine etwa beginnende Acetylenexplosion im Keime erstickt. Als Schutzstoff eignen sich besonders NH<sub>4</sub>-Salze u. ähnliche N-Verbb., z. B. Harnstoff. Prakt. Verss. erwiesen die Wirksamkeit dieser Anordnung. Der Arbeit sind Abbildungen u. Zahlentafeln beigefügt. (Gießerei-Ztg. 27. 233—40. 1/6. 1930. Berlin-Charlottenburg.) Lüder.
- H. S. Lansing, Gasschweißen von Chromnickel-Stahl. Die Analyse des verwandten Metalls war wie folgt: 17—20°/0 Cr, 7—10°/0 Ni, maximal 0,5°/0 Si, maximal 0,5°/0 Mn, maximal 0,025°/0 S, maximal 0,025°/0 P u. maximal 0,2°/0 C. Aus den Verss. ergaben sich besonders wichtige Punkte, die beim Schweißen gerade dieser Stahlsorte sehr zu beachten sind: Eine neutrale oder besser reduzierende Flamme ist anzuwenden, eine besondere Rücksichtnahme auf die Kontraktion ist notwendig, nur von einer Seite darf mit einer Flamme, die beständig auf dem geschmolzenen Metall ist, geschweißt werden u. auf gute Durchdringung ist zu achten. (Welding Engineer 15. No. 2. 53. Febr. 1930.)
- C. R. Hoffman, Stumpfschweißen verbessert das Kupferdrahtziehen. Das Ziehen des Cu-Drahtes kann jetzt prakt. kontinuierlich durch die Verwendung eines neuen Stumpfschweißers zur Verb. der Enden der zu ziehenden Stäbe gemacht werden. Dabei ist die Zeitersparnis der ausschlaggebende Faktor. Die Verb. geschieht außerordentlich schnell unter Vermeidung jeglicher Bldg. von Kupferoxyd. Die starke Hitze u. der hohe Druck stellen die Vereinigung in ½,10 Sek. her. Die gewonnene durchschnittliche Zugfestigkeit der Schweißstelle ist etwa 970/0 der des ursprünglichen Materials. Sonstige Nachteile der Schweißung konnten beim Drahtherstellen nicht gefunden werden. Der App. wird kurz beschrieben. (Electrical World 95. 591—92. 22/3. 1930. Western Electric Co.)

P. W. Blair, Bronze-Schweißstab und seine allgemeine Anwendung bei Metallen. Die Vorteile des Bronzeschweißverf. werden kurz geschildert. (Metal Ind [New York] 28. 21. Jan. 1930.)
WILKE.

Lawrence E. Stout, Oscar G. Burch und A. S. Langsdorf, Galvanische Niederschlagung von Kupfer-Nickellegierungen. Vff. untersuchen, welche Faktoren die perzentuelle Zus. von aus cyankal. Bädern galvan. niedergeschlagenen Cu-Ni-Legierungen beeinflussen u. finden: Mit steigendem Cu-Geh. des Bades wächst der Cu-Geh. der Legierung, jedoch viel langsamer. Das Verhältnis Cu: Ni ist eine lineare Funktion der Temp. Höhere Temp. u. hohe kathod. Stromdichte begünstigen die Cu-Abscheidung. Auf Grund der gewonnenen Kurven wird eine empir. Gleichung aufgestellt. (Trans. Amer. electrochem. Soc. 57. 15 Seiten. St. Louis, Mo., Washington Univ. Sep.) Kulz.

Jean Billiter, Die Erzeugung von endlosen und nahtlosen Rohren auf galvanoplastischem Wege. (Vgl. C. 1930. I. 1997.) Es werden zwei Verff. zur Erzeugung nahtloser (Cu, Zn, Fe) Rohre beschrieben. Bei dem ersten Verf. wird das Metall auf einem kurzen, schwäch kon. Dorn aus einer Cr-Fe- oder Si-Fe-Legierung (Thermisilid) nicht haftend niedergeschlagen. In regelmäßigen Zeitabständen wird der, mit einem Hilfsrohr verwachsene, Metallfilm ein Stück herausgezogen. Daß hierdurch freigelegte Dornstück wird daraufhin ebenso wie der bereits erzeugte Film mit Metall überzogen usf. — Bei dem zweiten, rascher arbeitenden, Verf. wird ein Seelenrohr aus leicht schm. Metall (Pb) langsam durch die elektrolyt. Zelle durchgezogen (Herst. von Rohren aus absol. reinem Metall mit glatter Innenwand, Zinkbecher für Le-Clanche-Elemente usw.). (Trans. Amer. electrochem. Soc. 57. 8 Seiten. Wien, Univ. Sep.)

Wallace G. Imhoff, Faktoren, die die Qualität des Zink bei der Verzinkung beinflussen. Die Vorteile der Verwendung von sehr reinem Zn an Stelle des oft benutzten handelsüblichen Zn werden eingehend besprochen. Hochwertiges Zn enthält danach ein Minimum an Schmutz, zeigt die richtige chem. Zus., ist physikal. rein, weich u. hoch krystallin, bildet wenig Abfall, enthält wenig Oxyd, ist leicht fl., hat eine niedrige D., einen silberweißen bis blauen Glanz, u. die Kosten beim Gebrauch sind die gleichen oder etwas höher als von dem üblichen Zn des Marktes. (Metal Ind. [New York] 28. 113—15. März 1930. Pittsburgh [Pa.], Wallace G. Imhoff Co.) WILKE. Wallace G. Imhoff, Zerstörung von Verzinkungsbehältern. (Vgl. auch C. 1930.

Wallace G. Imhoff, Zerstörung von Verzinkungsbehältern. (Vgl. auch C. 1930. I. 2623.) Das zur Unters. verwandte Zn enthielt 0,1557% Pb u. 0,045% Al + Fe. Bei acht verschiedenen Tempp. wurden Verzinkungsverss. angestellt. Eine rohe Unters. der Schmelzen aller Verss. ergab, daß keine Zn-Verluste durch Verdampfen eintraten, wohl aber eine beträchtliche Oxydation des Zn bei höheren Tempp. Die mkr. Prüfung der verzinkten Stücke zeigt eine beginnende Legierungswrkg. bei 425%. Bei dieser Temp. beginnt auch ein Übertreten des Fe ins Zn. Bei 480% wird die Legierungsneigung schon sehr stark. Damit ist auch der Mechanismus der Zerstörung enthült: Das Fe löst oder legiert sich mit dem Zn zu einer Fe-reichen Zn-Fe-Legierung, Diese Fe-reiche Legierung zerfällt in kleinere Stücke, die sich später in noch kleinere auflösen u. auf der Zn-Schmelze schwimmen. (Iron Age 125. 633—36. 27/2, 1930. Pittsburgh, Wallace G. Imhoff Co.)

—, Über die Art und die Ursache für die Entstehung der Schlacke in Verzinkungskesseln. (Metall 1930. 73—74. 4/5. 1930. Berlin.)
LÜDER.

N. A. Isgaryschew, Neuzeitliche Theorie der Metallkorrosion und Methoden zur Untersuchung ihres chemischen Widerstandes. (Nichteisenmetalle [russ.: Zwjetnyje Metally] 1930. 328—47.)

Schönfeld.

M. I. Makuschenko, Einige Faktoren, welche die Korrosion des Aluminiums beeinflussen. Die Al-Korrosion unter dem Einfluß feuchter Luft u. von natürlichem W. hängt sowohl von äußeren Faktoren, wie von der physikal.-chem. Beschaffenheit des Metalls ab. Die chem. Zus. des W. ist von größtem Einfluß: schwach alkal. W. bewirkt die rascheste Zerstörung des Al; harte, neutrale Brunnenwässer wirken nur wenig auf Al ein. Befeuchten von Al u. nachträgliches Trocknen an der Luft hat eine tiefgehende Zers. des Al zur Folge. Zusatz von NaCl oder Soda erhöht die korrodierenden Eigg. des W., u. diese Verbb. sind die Hauptursache der raschen Abnutzung von Al-Gefäßen. Oxalsäure wirkt stärker korrodierend als Essigsäure. Einige Nahrungsmittel, wie gekochter Reis, bewirken bei längerem Aufbewahren in Al-Gefäßen eine tiefgehende Zerstörung. Ein Gemisch von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. HNO<sub>3</sub> in Ggw. von K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> zerfrißt Al-Gefäße vollständig. Von den techn. Beimengungen des Al wird die Resistenz des Al am meisten durch Cu, Fe u. Zn erniedrigt. Auch die nichtmetall. Beimengungen erniedrigen die Resistenz des Al gegen Korrosion. Ebenso sind innere Fehler, wie Blasen, Poren usw., schädlich. Polierung hat einen sehr günstigen Einfluß. Als rasche Methode zum Schutz des Al gegen Korrosion wird Abkochen mit CrO3 empfohlen, (Nichteisenmetalle [russ.: Zwetnyje Metally] 1930. 348—64.)

H. Röhrig, Über die Korrosion des Aluminiums. (Vgl. C. 1930. I. 1044.) Ausgehend von dem Korrosionsschutz, den das Al auf Grund seiner sehr dichten Oxydhaut besitzt, erörtert Vf. an Hand von Beispielen eine Reihe von Bedingungen, unter denen das Al korrodiert. Dabei wird der Einfluß von Chloridlsgg., von eingedrückten Fremdmetallteilen, unsachgemäßen Lötstellen u. von Neben- bzw. Legierungsbestandteilen des techn. Rein-Al u. der Al-Legierungen beschrieben. Als Korrosionsschutz kommt dagegen die Erzeugung von Schutzschichten in Frage. (Korrosion u. Metallschutz 5. Beiheft 37—40. 17/1. 1930. Lautawerk.)

Fried. Krupp Grusonwerk Akt.-Ges., übert. von: Friedrich Johannsen, Magdeburg, Flüchtige Metalle enthaltende Erze, Hüttenerzeugnisse, Schlacken u. dgl. Die Rohstoffe werden unter fortgesetzter Bewegung durch Drehofen geleitet, wobei ihnen körnige Reduktionsmittel beigemischt werden u. die Temp. so niedrig gehalten wird, daß die M. nicht schm. Die entstandenen Metalldämpfe werden im Ofen selbst verbrannt. (A. P. 1754170 vom 14/10. 1926, ausg. 8/4. 1930. D. Prior. 5/11. 1925.)

Magnesium Co. Ltd., übert. von: Edgar Arthur Ashcroft, London, Schwefelerze. (A. P. 1748748 vom 28/6. 1923, ausg. 25/2. 1930. E. Prior. 2/6. 1923. — C. 1924. II. 541/2 [F. PP. 568328 u. 568368].)

KÜHLING.

XII. 2. 9

Theodor Lang, Frankfurt a. M., Abrösten von Erzen, besonders Zinkblende in mechan. Etagenöfen, bei welchen der Hauptteil des Röstgutes im Gegenstrom mit den Röstgasen den Ofen durchwandert, dad. gek., daß in die untersten Etagen ein Teil des Röstgutes in Form feinen Staubes mit der Röstluft zusammen eingeblasen u. mit dieser im Gleichstrom durch die Etagen geführt wird zum Zweck der Erzeugung einer erhöhten Temp. in den untersten Etagen, welche eine restlose Abröstung des betreffenden Erzes ohne besondere zusätzliche Heizung gestattet. — Der Wärmebedarf wird aus der bei der Rk. gebildeten Wärme gedeckt. (D. R. P. 496 715 Kl. 40a vom 29/12. 1926, ausg. 24/4. 1930.)

F. Altneder, Budapest, Aufarbeitung von blei-, zinn- und antimonhaltigen Schlacken und von Metallstaub, dad. gek., daß man die Ausgangsstoffe in geschmolzene Alkalihydroxyde einbringt. Die vorhandenen Oxyde der Metalle werden von der Lauge gel., die Metalle sammeln sich am Boden des Schmelzgefäßes u. werden ausgeschieden. Die verbleibende alkalihaltige Schlacke wird nun folgenden Nachbehandlungen unterzogen: a) Lsg. in W., b) Abfiltrieren der nicht gel. Metallteilchen, c) Ausscheiden des in der Lsg. befindlichen Metallschwammes, d) Weiterverarbeitung des nach c gewonnenen Metallschwammes u. der Alkalien. Enthalten die Schlacken sehr viele Metalloxyde, so werden die Oxydschichten von den Metallen getrennt, z. B. in Drehtrommeln, u. das zurückbleibende Gut: Schlacke u. Oxyde dem Verf. unterworfen. (Ung. P. 96 256 vom 8/2. 1928, ausg. 2/11. 1929.)

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Herstellung fein verteilter Metalle. Die verdampften oder zerstäubten Metallverbb. werden in einem geschlossenen Behälter reduziert, wobei sich der Vorgang hauptsächlich in dem freien Raum des Behälters abspielt. Die Behandlung von FeCl<sub>3</sub> mit H<sub>2</sub> ist beschrieben. (F. P. 679 699 vom 2/8. 1929, ausg. 16/4. 1930. D. Prior. 13/8. 1928.)

Vereinigte Stahlwerke Akt.-Ges., Düsseldorf, Unmittelbare Herstellung von reinem Eisen aus Erzen durch Chlorierung und Zerlegung der hierbei gebildeten flüchtigen Eisenchlorverbindungen mit Hilfe von Wasserstoff in der Wärme. (D. R. P. 496 634 Kl. 18a vom 8/4. 1927, ausg. 24/4. 1930. — C. 1928. II. 1261 [E. P. 288319].) KÜHL.

Ferdinand Dietzsch, Kingston-on-Thames, England, Vorbehandlung von Kupfer und anderen Erzen vor der Auslaugung. (D. R. P. 496 931 Kl. 40a vom 28/10. 1927, ausg. 30/4. 1930. — C. 1928. I. 1580 [E. P. 281741].)

KÜHLING.

Orkla Grube-Aktiebolag, Lökken Werk, Norwegen (Erfinder: K. Serck-Hanssen), *Kupfer*. (Schwed. P. 64 510 vom 27/2. 1926, ausg. 31/1. 1928. N. Prior. 6/3. 1925. — C. 1926. II. 643 [E. P. 248724].) KÜHLING.

Paul Curtis Schraps, Guayaquil, Ecuador, Verarbeiten edelmetallführender Erze. Die zerkleinerten Erze werden mit Cyanidlsgg. gemischt u. die Mischungen nicht länger als 5 Stdn. in innige Berührung mit Hg gebracht, welche die Hauptmenge der vorhandenen Edelmetalle löst. (Can. P. 274 718 vom 17/8. 1925, ausg. 18/10. 1927.) KÜHL.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Peter Aßmann, Mannheim), Silberlegierungen. (D. R. P. 496 348 Kl. 40b vom 30/7. 1926, ausg. 22/4. 1930. — C. 1928. II. 1715 [F. P. 640596].)

KÜHLING.

Th. Goldschmidt A.-G., Essen, Ruhr (Erfinder: W. Sauder und K. Müller), Lagermetall. (Russ. P. 7229 vom 28/4. 1926, veröff. 31/12. 1928. D. Prior. 1/10. 1920, 25/11. 1920, 15/1. 1921, 1/8. 1921 u.-15/9. 1921. — C. 1927. I. 2012 [Can. P. 263 856].)

Delco-Remy Corp., Anderson, übert. von: Ralph L. Seabury, Toledo, V. St. A., Selbstschmierende Lagermetalle. Eine Mischung von 82% Kupfer-, 9% Zinn-, 3% Bleiu. 6% Graphitpulver oder ähnlich zusammengesetzte Mischungen werden unter hohem Druck geformt, die Formlinge auf Tempp. erhitzt, bei denen sie noch nicht völlig schmelzen, galvan. mit Cu, Messing o. dgl. überzogen, mit einem Schmiermittel getränkt u. von neuem einer Druckbehandlung unterzogen. (A. P. 1753 581 vom 3/7. 1926, ausg. 8/4. 1930.)

International General Electric Co., Inc., New York, Metallgegenstände. (Aust. P. 12 684/28 vom 4/4. 1928, ausg. 4/12. 1928. A. Prior. 6/4. 1927. — C. 1929. II. 2729 [A. P. 1728909].)

KÜHLING.

Electro-Metallurgical Co., West Virginia, übert. von: Harry S. George, Massapequa, V. St. A., Löten von rostfreien Stählen, Ferrochrom u. dgl. Das Verlöten mit z. B. Silberlot geschieht bei Ggw. eines niedrig schm. Metalls von hohem Reduktionsvermögen, besonders Na. (A. P. 1753 509 vom 2/5. 1927, ausg. 8/4. 1930.) KÜHLING.

Oxweld Acetylene Co., West Virginia, übert. von: Wilber B. Miller, Flussing, V. St. A., Löten von Eisen und Stählen. Die bei der Lichtbogen- u. Knallgasschweißung verwendeten Lötstäbe, werden mit Stoffgemischen bedeckt, welche während des Abschmelzens des Metalles eine aus Mangansilicat bestehende Schlacke bilden. Bestandteile des Stoffgemisches können metall. Mn, Oxyde oder oxyd. Erze des Mn, metall. Si oder SiO<sub>2</sub> oder Gemische dieser Stoffe sein. (A. P. 1754 566 vom 27/1. 1926, ausg. 15/4. 1930.)

International Nickel Co. Inc., New York, Schweißmetallstange aus Nickel oder einer Nickellegierung zur elektrischen Lichtbogenschweißung. (D. R. P. 496 570 Kl. 21h vom 17/10. 1926, ausg. 29/4. 1930. A. Prior. 19/10. 1925. — C. 1927. II. 2010 [F. P. 623189].)

GEISZLER.

N. V. Philips Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, Lötmittel für Wolfram und Molybdän, bestehend aus Cu, desoxydierend wirkenden Mitteln wie Al oder Si. Vorteilhaft ist noch die Zugabe von Borax oder niedrig sehmelzenden Glassorten. Dieses Lötmittel gibt keinen O. ab, l. die bereits auf den Metallen oder Legierungen gebildeten Oxydschichten, so daß es nicht notwendig erscheint, die Lötstellen zu desoxydieren. (Ung. P. 95709 vom 26/10. 1927, ausg. 2/12. 1929. Holl. Prior. 23/12. 1926.) G. Kön.

Siemens & Halske Akt.-Ges. (Erfinder: Viktor Engelhardt, Berlin), Herstellung galvanischer Überzüge unter Anwendung einer bipolaren Elektrode, 1. dad. gek., daß die zwischen der Anode u. der zu überziehenden Kathode eingefügte bipolar geschaltete Zwischenelektrode so angeordnet wird, daß sie das Bad in 2 gegeneinander abgedichtete Teile unterteilt u. daß in beiden Teilen verschiedene Elektrolyte des gleichen Metalls der Elektrolyse unterworfen werden. — 2. dad. gek., daß in dem Raum auf der negativen Seite der Zwischenelektrode eine alkal. stannitfreie Stannatlsg. im Kolloidzustand eingebracht wird u. in den Raum auf der positiven Seite eine im wesentlichen Stannit enthaltende Lsg. erzeugt wird. — Es kann mit 1. oder unl. Anoden gearbeitet werden. (D.R.P. 496 593 Kl. 48a vom 22/3. 1928, ausg. 24/4. 1930.) KÜHLING.

Rawas Maatschappij, Swalmen, Holland (Erfinder: Rudolf Appel, Berlin), Herstellung galvanischer Chromüberzüge auf Metallen unter Verwendung einer wss. Alkalisulfat enthaltenden, unter Umständen mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> versetzten Chromsäurelsg., gek. durch einen etwa 0,05°/<sub>0</sub> betragenden Zusatz von Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — Das Verf. eignet sich auch zum Verchromen von Gußeisen u. Al. (D. R. P. 496 892 Kl. 48a vom 27/11. 1925, ausg. 28/4. 1930.)

Permachrome Process Corp., übert. von: Joseph Bedo, Cleveland, V. St. A., Elektrolytisches Verchromen von Metallen, besonders Aluminium. Als Elektrolyte dienen wss. Lsgg. von CrO<sub>3</sub>, denen ein 1. Metallthiosulfat, besonders ein Alkalithiosulfat zugesetzt ist. Der Zusatz beschleunigt die Bldg. glatter Chrombeläge. (A. P. 1754 075 vom 5/7. 1928, ausg. 8/4. 1930.)

John Traugott Hensch, Australien, Korrosionsschutzmittel, bestehend aus feinst gemahlenem Zement, Firnis u. evtl. Mennige, die gut gemischt werden. (Aust. P. 14879/1928 vom 3/8. 1928, ausg. 30/7. 1929.)

M. F. MÜLLER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: K. Bosch, Verfahren zum Schützen von Eisenapparaten beim Arbeiten mit  $H_2$  unter hohem Druck und Temp., dad. gek., daß zwecks Verhinderung einer Erhitzung des Eisens über  $450^{\circ}$  die Innenwände der Apparate mit Isolierstoffen ausgekleidet u. die Außenwände gegebenenfalls gekühlt werden. (Russ. P. 7398 vom 8/2. 1927, ausg. 31/12. 1928. D.Prior. 6/6. 1912.)

Gilbert Michel, Bagneux, Frankreich, Verfahren zum Schützen leicht oxydierbarer Metalle oder Metallegierungen, insbesondere von Magnesium. (Oe. P. 117 026 vom 10/3. 1928, ausg. 25/3. 1930. F. Prior. 12/3. 1927. — C. 1929. I. 2468 [F. P. 33 706].) M. F. M.

Werkstoffhandbuch Nichteisenmetalle. Hrsg. von d. Deutschen Gesellschaft f. Metallkunde im Verein deutscher Ingenieure. Schriftl. G. Masing, W. Wunder, H. Groeck. Nachtr. 1.

Berlin: Beuth-Verlag 1930. 8°.

1. B. 7. Der Tiefungsversuch nach Erichsen. Von Georg Fiek. B 9. Der Innendruckversuch. Von Georg Fiek. — B 10. Technologische Versuche. Von Georg Fiek. — E 13. Mechanische Zusammenfügung von Messing. Von A. Renz. — E 15. Das technologische Verhalten der Zink-Kupferlegierungen bei hohen Temperaturen. Von Klaus Hanser. — F 11. Rotguß. Von R. Hoinkiss. — M 4. Kobalt. Von P. Georgi u. G. Schmieder. — N 6. Platin-Metalle. Von M. Geibel u. H. Houben. — Amalgame. Von L. Nowack. nn. M. 3.50; f. VDI-Mitglieder nn. M. 3.15.

## IX. Organische Präparate.

- H. J. Krase, V. L. Gaddy und K. G. Clark, Ein direktes Harnstoffsyntheseverfahren. NH<sub>3</sub> u. CO<sub>2</sub> werden für sich verflüssigt u. im Verhältnis 2:1 in einem dampfbeheizten Autoklaven zur Rk. gebracht. Aus dem Harnstoff u. W. enthaltenden fl. Rk.-Prod. werden NH<sub>3</sub> u. CO<sub>2</sub> abgetrieben u. in einem Regenerator nach KRASE u. HETHERINGTON (C. 1927. I. 2589) getrennt, um wieder verflüssigt zu werden. Die Schmelze wird durch ein auf 150—160° gehaltenes Ventil aus Ni-Cr-Si-Stahl abgelassen u. in einem starkwandigen Al-Rohr durch Dest. aufgearbeitet. Bei 153° u. 100—110 at werden etwa 35—37°/<sub>0</sub> der Komponenten in Harnstoff umgewandelt, die mit fast 100° abgelassene wss. Lsg. enthält 35—40°/<sub>0</sub> Harnstoff. Die Rk.-Wärme beträgt bei 40°/<sub>0</sub>ig. Umwandlung 6020 cal./g-Mol CO<sub>2</sub>. Mit der verwendeten Anlage läßt sich eine Tagesproduktion von 79,4 kg Harnstoff erreichen. (Ind. engin. Chem. 22. 289—93. März 1930. Washington, Bureau of Chemistry and Soils.)
- I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Oxydation von Kohlenwasserstoffen mit O-haltigen Gasen in der Weise, daß in dem Maße, wie die Oxydation fortschreitet, die Arbeitsbedingungen gemäßigt werden, insbesondere durch Herabsetzung der Temp., des Gasdruckes u. der Geschwindigkeit des Zuleitens oder der Konz. der Gase. 100 kg Rohparaffin (F. 54°) werden zunächst bei 90° mit NO<sub>2</sub> oxydiert. Sobald 50°/<sub>0</sub> des Paraffins oxydiert worden sind, wird die Temp. auf 70° u. die Geschwindigkeit des oxydierenden Gases vermindert, ebenso sobald 80°/<sub>0</sub> oxydiert worden sind, wobei die Temp. auf 50° herabgesetzt wird. Dabei werden 115 kg eines Oxydationsprod. erhalten mit der SZ. 245 u. VZ. 280 u. mit 8°/<sub>0</sub> Unverseifbarem. Der Geh. an PAe. unl. Oxysäuren beträgt 3°/<sub>0</sub>, während derselbe bei unverminderter Rk.-Temp. ca. 30°/<sub>0</sub> beträgt. (F. P. 678 823 vom 22/7. 1929, ausg. 4/4. 1930. D. Prior. 29/8. 1928.)

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Oxydation von höheren aliphatischen Kohlenwasserstoffen, insbesondere von Paraffin u. Montanwachs mit NO<sub>2</sub> unter Druck. Z. B. wird NO<sub>2</sub>-Gas aus N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> bei 60° unter 4 at in geschmolzenes Paraffin eingeleitet. Dabei wird ein gelbliches Prod. (SZ. 160, VZ. 230) mit weniger als 12°/<sub>0</sub> Unverseifbarem erhalten. Es dient z. B. als Emulgierungsmittel für Asphalt. (F. P. 677 859 vom 4/7. 1929, ausg. 15/3. 1930. D. Prior. 24/7. 1928.) M. F. MÜLLER. I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Darstellung von Oxydations

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Darstellung von Oxydations-produkten aus rohen Paraffinkohlenwasserstoffen oder aus teilweise gereinigtem Paraffin durch Oxydation mittels Luft oder anderer O<sub>2</sub>-haltiger Gase, denen Stickoxyde zugesetzt worden sind. — Durch Paraffin wird bei 150° ein Luftstrom mit 7°/<sub>0</sub> Stickoxyden durchgeleitet. Nach 6 Stdn. hat das Prod. SZ. 60, VZ. 242 u. 15°/<sub>0</sub> Unverseifbares. Als Zusätze dienen z. B. die NH<sub>3</sub>-Verbrennungsgase. (F. P. 672 936 vom 11/4. 1929, ausg. 8/1. 1930. D. Prior. 25/4. 1928.) M. F. MÜLLER.

I. G. Tscherbakow, U. S. S. R., Verfahren und Vorrichtung zur elektrolytischen Gewinnung von CHCl<sub>3</sub> und NaOH aus NaCl. Die Elektrolyse erfolgt in Ggw. von A.

1. G. Tscherbakow, U. S. S. R., Verfahren und Vorrichtung zur elektrolytischen Gewinnung von CHCl<sub>3</sub> und NaOH aus NaCl. Die Elektrolyse erfolgt in Ggw. von A. u. Aceton unter Anwendung einer Kathode, die teilweise aus einem festen Metall u. teilweise aus Hg besteht, bei einer Temp. oberhalb oder unterhalb des Kp. des CHCl<sub>3</sub>. Die Vorr. besteht aus mehreren übereinander angeordneten Kammern, die einen schwach gewölbten Boden aus Gußeisen sowie eine Rinne zur Aufnahme des Hg haben u. mit Rohren zum Absaugen des H<sub>2</sub> u. der CHCl<sub>3</sub>-Dämpfe versehen sind. (Russ. P. 7181 vom 5/2. 1923, veröff. 31/12. 1928.)

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Herstellung eines insbesondere wasserabspaltenden und freie Phosphorsäure enthaltenden Katalysators. 100 Teile wasserfreies NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> u. 7 Teile prim. n-Butylaminphosphat in 40 Teilen W. gel. werden teilweise von W. befreit u. bei ca. 100° werden 20 Teile Graphit in die Schmelze eingetragen. Die abgekühlte M. wird zerkleinert u. granuliert. Dieser Katalysator ist besonders zur Darst. von Butadien aus 1,3-Butylenglykol bei 230° geeignet. — 100 Teile Mg(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> werden mit 1 Teil H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> in 100 Teilen W. gel. u. die Lsg. wird bei 60° mittels eines Luftstromes auf 100 Teile feinkörnigen Koks versprüht. Die M. wird dann bei Tempp. bis 400° entwässert. Dieser Katalysator eignet sich besonders zur Darst. von Athylen aus A. bei 480°. In der Patentschrift sind noch weitere Beispiele aufgeführt. (E. P. 326 185 vom 27/10. 1928, ausg. 3/4. 1930.)

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Herstellung von Athylen aus Acetylen durch katalytische Hydrierung. 5—20% W.-Dampf sollen dem Gasgemisch zugesetzt werden, um die Bldg. von Polymerisationsprodd., die den Katalysator vergiften, zu verhindern. Man bewirkt den Zusatz, indem man das Rk.-Gas über auf 95—96° erhitztes W. leitet. Geeignete Katalysatoren sind Ni, Co, Cu, Cr u. Pd mit oder ohne Zusatz von Oxyden oder Silicaten. Ein geeigneter Pd-Katalysator wird hergestellt, indem man 1 Teil PdCl<sub>3</sub> zu einer Suspension von 300 Teilen Kieselgur in 4000 Teilen W. gibt u. mit H<sub>2</sub> reduziert. Das Prod. wird abfiltriert, getrocknet u. mit 250 Teilen Wasserglas auf 780 Teilen granuliertem Bimsstein befestigt. Ein geeigneter Ni-Katalysator wird durch Fällen von 20 Teilen Wasserglas mit Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Mischen der Fällung mit 10 Teilen NiO, Auftragen auf Bimsstein u. Reduzieren mit H<sub>2</sub> hergestellt. (E. P. 325 152 vom 23/3. 1929, ausg. 6/3. 1930.) DERSIN. Charles J. Leyes, V. St. A., Herstellung von 1,3-Butadien. Man leitet bei Tempp.

Charles J. Leyes, V. St. A., Herstellung von 1,3-Butadien. Man leitet bei Tempp. von 100—400° Vinylverbb., wie Haloide, Sulfid u. Oxyd, über ein Metall, das bei der Rk.-Temp. fl. ist. Man führt z. B. Vinylbromid in Dampfform in Abwesenheit von Luft durch ein Bad von geschmolzenem Sn. Dabei bildet sich Zinnbromid, das zeitweise entfernt wird, u. 1,3-Butadien. (F. P. 672 210 vom 28/3. 1929, ausg. 24/12. 1929.)

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Herstellung von komplexen organischen Metallverbindungen durch Einw. von aromat. m-Dioxyverbb., welche salzbildende Gruppen enthalten, auf Metallverbb. in Ggw. von Athylendiamin (I). Z. B. wird  $AgNO_3$  in W. gel., mit I bis zur Lsg. des zuerst ausgefallenen  $Ag_2O$  versetzt u. dann eine Lsg. von 1,3-dioxybenzol-4,6-disulfonsaurem K zugegeben. Aus der erkalteten Lsg. wird durch Fällung mit CH<sub>3</sub>OH die Komplexverb. als farbloses, in W. ll. Pulver abgeschieden. — In gleicher Weise läßt sich Thalliumchlorid. umsetzen. (E. P. 326 209 vom 4/12. 1928, ausg. 3/4. 1930.)

Altpeter.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Herstellung von komplexen Antimonsalzen durch Einw. von O-Verbb. des 5-wertigen Sb auf aliphat. Oxysäuren. — Z. B. wird weinsaures K in wss. Lsg. einige Stdn. mit frisch hergestellter H<sub>3</sub>SbO<sub>4</sub> erwärmt, die Lsg. dann filtriert u. mit verd. KOH neutralisiert. Durch Fällen mit CH<sub>3</sub>OH erhält man die Komplexverb. als farbloses Pulver. — Eine wss. Lsg. von Weinsäure (I) wird mit H<sub>3</sub>SbO<sub>4</sub> kurze Zeit erwärmt, die erkaltete Lsg. filtriert, mit verd. KOH neutralisiert u. mit CH<sub>3</sub>OH gefällt. — Eine Lsg. von I in NaOH wird mit Diäthylaminoäthylantimoniat versetzt, die Lsg. mit Diäthylaminoäthanol neutralisiert u. mit CH<sub>3</sub>OH gefällt. — Eine Lsg. von Gluconsäure wird mit H<sub>3</sub>SbO<sub>4</sub> bis zur völligen Lsg. erwärmt u. nach Filtrieren mit NaOH neutralisiert. In gleicher Weise läßt sich Schleimsäure umsetzen. (E. P. 326 176 vom 5/12. 1928, ausg. 3/4. 1930.)

ALTPETER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Herstellung von komplexen

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Herstellung von komplexen Metallsalzen durch Einw. von Oxydationsmitteln auf komplexe Metallsalze aliphat. Oxycarbonsäuren. — Z. B. wird eine wss. Lsg. von Antimonylkaliumtartrat mit überschüssiger H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lsg. versetzt, nach einiger Zeit die Lsg. mit verd. KOH neutralisiert, filtriert u. in CH<sub>3</sub>OH eingetragen, wobei das Komplexsalz als weißes, in W. ll. Pulver ausfällt. — In gleicher Weise lassen sich oxydieren: Kaliumzinntartrat, Antimon-(III)-gluconsaures Na sowie das saure Salz der Antimon-(III)-schleimsäure mit Diäthylamin. — Die Oxydation läßt sich auch mit Mg- sowie Na-Peroxyd durchführen. Die Prodd. sollen therapeut. Verwendung finden. (E. P. 326 231 vom 6/12. 1928, ausg. 3/4. 1930.)

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges,, Frankfurt a. M., Gewinnung organischer Säuren durch Extraktion aus den Oxydationsprodd. von Paraffin-KW-stoffen, Wachsen etc. Die Oxydationsprodd. werden zunächst in wss. Suspensionen mit Erdalkalien, einschließlich MgO, in geringem Überschuß verseift, die Salze abgetrennt, getrocknet. Nach dem Extrahieren der Salze mit Bzn. (Kp. 60—100°) wird der Rest des Lösungsm. durch Erhitzen von Salzen abdest, die dann mit einer Mineralsäure zersetzt werden.—100 Teile eines Paraffin-Oxydationsprod. mit 36°/<sub>0</sub> Unverseifbarem werden in einem Autoklaven 2 Stdn. bei 160° u. 5 at Druck mit einer Kalksuspension, die ca. 8°/<sub>0</sub> Kalküberschuß enthält, erhitzt. Die wss. Schicht wird abgesaugt, der Rückstand getrocknet u. bei 40° mit Bzn. extrahiert, wobei das Unverseifbare in das Bzn. übergeht. Die getrockneten Salze werden mit einer Mineralsäure zersetzt u. dabei die freien Carbonsäuren mit 1—2°/<sub>0</sub> Unverseifbarem erhalten. (F. P. 677 998 vom 8/7. 1929, ausg. 17/3. 1930. D. Prior. 8/8. 1928.)

Compagnie de Bethune, Frankreich, Herstellung von Ameisensäuremethylester aus Methylalkoholdampf durch Einw. eines Dehydrierungskatalysators, insbesondere von Cu, bei Tempp. von 150 bis 250° nach der Gleichung: 2CH<sub>3</sub>·OH = H·COO·CH<sub>3</sub> + 2H<sub>2</sub>

Die Rk. wird durch Überleiten in einem elektr. beheizten Raum durchgeführt. An Hand einer Zeichnung ist eine App. beschrieben. (F. P. 673 337 vom 30/7. 1928, ausg. 14/1. 1930.) M. F. MÜLLER.

Destilacija Drva D. D., Agram, Jugoslawien, Verfahren zur Herstellung konzentrierter Essigsäure aus verd. Essigsäure unter Verwendung von Teerkresolen etc. als Extraktionsmittel, dad. gek., daß man die dem Extraktionsapp. entweichenden, von Essigsäure befreiten W.-Dämpfe kondensiert, den bei der Kondensation sich abscheidenden Anteil des mitgeführten Essigsäurcextraktionsmittels abtrennt u. den in dem wss. Kondensat gel. bleibenden Anteil desselben mittels solcher wesentlich höher als die benutzten Extraktionsmittel sd. Lösungsmm. extrahiert, die, wie fette Öle oder fl. Fettsäuren hoher C-Atomzahl (Ölsäure) oder hochsd. Teeröle (Anthracenöl) u. Mineralöle, in W. von gewöhnlicher, erniedrigter oder mäßig erhöhter Temp. prakt. unl. sind, worauf man die Trennung des Extraktionsmittels von dem zu seiner Entziehung aus dem W. verwendeten Lösungsm. auf dem Wege der kontinuierlichen Dest. im Vakuum durchführt. Vorr. zur Durchführung der Trennung des Extraktionsmittels u. des Lösungsm. mittels kontinuierlicher Dest. im Vakuum nach dem vorher beschriebenen Verf, dad gek., daß die Sammelgefäße für das Extraktions- u. das Lösungsm. einerseits durch Robre mit einer Vakuumpumpe in Verb. stehen, während jedes Sammelgefäß mit einer besonderen Pumpe ausgestattet ist, mittels welcher die Rückforderung der betr. Fll. in die Essigsäureextraktionskolonne bzw. in die Kolonne zur Rückgewinnung des Extraktionsmittels erfolgt. An Hand mehrerer Abb. ist die App. beschrieben. (D. R. P. 494 416 Kl. 12 o vom 3/3. 1925, ausg. 27/3. 1930. Zus. zu D. R. P. 451 179; C. 1927. II. 2785 [S ui d a].) M. F. MÜLLER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Gewinnung von konzentrierter Essigsäure aus verd. wss. Lsg. durch Extraktion mit einem Lösungsm., das als Lösungsm. für die Essigsäure dient, u. gleichzeitig mit einem Zusatzlösungsm., wie Ligroin, Petroleum, Bzl., Tetrahydronaphthalin, Trichloräthylen. — Z. B. wird ein Lösungsm. von niedrigem Kp., z. B. bis zu 90°, oder ein Lösungsm. mit höherem Kp., eventl. unter Zusatz eines solchen mit niedrigem Kp. verwendet. (E. P. 302 174 vom 10/12. 1928, Auszug veröff. 6/2. 1929. D. Prior. 8/12. 1927.) M. F. MÜLLER.

Henry Dreyfus, England, Gewinnung von konzentrierter Essigsäure aus verd. wss. Lsg., insbesondere aus Holzessig, durch Extraktion in mehreren Phasen. — Z. B. wird eine 15—30% ig. Essigsäure, die bei der Herst. von Celluloseacetat angefallen ist, mit A. extrahiert u. der Extrakt dest. Die dabei erhaltene 70% ig. Säure wird dann ist, mit A. extrahlert u. der Extrakt dest. Die dabei erhaltene 70% og. Saure wird dahm mit Methylenchlorid extrahlert, wobei eine 97—98% oig. Essigsäure gewonnen wird, u. zwar zu 90—95%. Die restlichen 5—10% fallen als 30% oig. Säure an. Oder die 70% ig. Essigsäure wird mit einem Gemisch von 2 Vol. Ä. u. 1 Vol. PAe. extrahlert, wobei 90—95% als 92—95% oig. Säure bei der Dest. erhalten werden. (F. P. 677 882 vom 4/7. 1929, ausg. 15/3. 1930. E. Prior. 11/7. 1928.)

M. F. MÜLLER.

Hermann Suida, Mödling b. Wien, Verfahren zur Gewinnung von konzentrierter Essigsäure aus verdünnter Essigsäure durch Extraktion in fl. oder dampfförmiger Phase mit einem in W. schwer oder unl., für Essigsäure aber ein hohes Lösungsvermögen Phase mit einem in W. schwer oder unl., für Essigsäure aber ein hohes Lösungsvermögen

besitzenden, über 150° sd. Lösungsm., dad. gek., daß man als Lösungs- bzw. Konzentrationsmittel die rohen über 150° sd. Öle oder deren Fraktionen, welche bei der Dest. von Holzteerweichpech oder Holzlignin bis auf Koks erhalten werden, verwendet. (Oe. P. 117 057 vom 7/9. 1927, ausg. 25/3. 1930.)

Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, Frankreich, Herstellung von Essigsäureanhydrid und Acetaldehyd durch Spaltung von Athylidendiacetat in Ggw. von Katalysatoren, wie Alkali- oder Erdalkalisalzen von organ. Säuren, insbesondere essigsauren Salzen, oder organ. Basen. (F. P. 674 392 vom 13/9. 1928, ausg. 28/1. 1930.)

M. F. Müller.

Canadian Elektro Products Comp. Ltd., Canada (Erfinder: Frederik William Skirrow und George Osman Morrison), Herstellung von Vinylestern, besonders der Essigsäure, durch Einleiten von  $C_2H_2$  in die Säure in Ggw. eines Katalysators, der durch Einw. von Acetylschwefelsäure auf Hg-Acetat erhalten wurde. Der gebildete Vinylester wird möglichst bald von der Saure u. dem Katalysator durch Verwendung eines großen Überschusses von C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> getrennt, da das überschüssige C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> die gebildeten Vinylesterdämpfe mit fortführt. Beispiel: Man löst 10 Teile HgO in 2000 Teilen Eisessig u. setzt bei 85° C 276 Teile des Fällungsmittels zu, das durch Einw. von 30 Teilen SO<sub>3</sub> auf 246 Teile Eisessig bei 20°C gebildet wird. Man erwärmt das Gemisch auf 25°C u. leitet C.H., im Überschuß hindurch, wobei die Temp. auf 35°C steigt. Es

bildet sich Vinylacetat neben wenig Äthylidendiacetat. Die Hauptmenge des ersteren wird mit dem  $C_2H_2$  abgeführt u. nebst etwas Essigsäure in einem Kühler kondensiert. Das Kondensat wird in einer Kolonne getrennt u. die Essigsäure in die Rk. zurückgegeben. Nach 10-12 Stdd. läßt die Rk. nach, die Ausbeute an Vinylacetat beträgt 70%0 der Essigsäure u. 78%0 des  $C_2H_2$ . — 4 weitere Beispiele. (F. P. 671 558 vom 16/3. 1929, ausg. 14/12. 1929. A. Prior. 17/3. 1928.)

Canadian Electro Products Comp. Ltd., Canada (Erfinder: Frederik William Skirrow und George Osman Morrison), Herstellung von Vinylacetat. Man leitet  $C_2H_2$  in Essigsäure in Ggw. eines Katalysators bei Tempp. von 20—60° u. entfernt das gebildete Vinylacetat fortlaufend aus dem Rk.-Gemisch, so daß die Bldg. von Äthylendiacetat vermieden wird. (F. P. 671 557 vom 16/3. 1929, ausg. 14/12. 1929. A. Prior. 17/3. 1928.)

- I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Darstellung von Estern von α-Oxycarbonsäuren, ausgehend von den Nitrilen, die in Ggw. von Alkoholen u. der entsprechenden Menge W. in Ggw. eines indifferenten Lösungsm. verseift werden, wobei die dabei intermediär gebildete Säure sofort verestert wird. Als Lösungsm. sind geeignet solche, die die Rk.-Komponenten u. die Rk.-Prodd. zu lösen vermögen, in denen aber die gebildeten NH<sub>4</sub>-Salze unl. sind, z. B. Dioxan, CCl<sub>4</sub>, Ä., CHCl<sub>3</sub>, Hexahydrobenzol. — 27 kg fl. oder gasförmige HCN werden allmählich in ein Gemisch, von 100 Litern Dioxan, 67 Litern Acetaldehyd (90% ig.) u. 12 Litern 1/10-n. Natronlauge unter Eiskühlung eingeleitet. Das Rk.-Gemisch wird dann auf 70-80° erwärmt, wobei sich Milchsäurenitril bildet. Dann werden 120 kg Cyclohexanol zugesetzt u. unter Kühlung gasförmige HCl durchgeleitet, schließlich wird die M. bis zur vollständigen Veresterung erhitzt. Nach dem Abfiltrieren vom NH4Cl wird dest., wobei bei 95 bis 110° bei 7 mm der Milchsäurecyclohexylester übergeht. Ausbeute 165 kg =  $95^{\circ}/_{\circ}$  der Theorie. In gleicher Weise wird aus Aldol, HCN u. Äthylenchlorhydrin in Ggw. von von CHCl<sub>3</sub> der  $\alpha, \gamma$ -Dioxyvaleriansäurechloräthylester gewonnen, der bei 10 mm zwischen 120 u. 1350 übergeht. — Cyclohexanon u. HCN werden kondensiert u. das gebildete Cyanhydrin mit Äthylenchlorhydrin in Ggw. von Dioxan als Lösungsm. in den Cyclohexanol-1-carbonsäurechloräthylester übergeführt, der bei 6 mm bei 134° siedet. (E. P. 325 531 vom 20/10. 1928, ausg. 20/3. 1930. Zus. zu E. P. 300 040; C. 1929. 1. 2584.) M. F. MÜLLER.
- I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Darstellung von Harnstoff und seinen Substitutionsprodukten aus CO<sub>2</sub> u. NH<sub>3</sub> oder Aminen in Ggw. von Carbiden als Katalysator. 4 Volumina CO<sub>2</sub> u. 10 Volumina NH<sub>3</sub> werden bei 500° über Li-Carbid geleitet. Dabei bildet sich reiner Harnstoff. 6 Volumina CO<sub>2</sub> werden mit 10 Volumina NH<sub>3</sub> bei 450—500° über Fc-Carbid geleitet, wobei sich im Kühler reiner krystallin. Harnstoff abscheidet. Ein Dampfstrom von 1 Vol. Anilin u. 2 Vol. CO<sub>2</sub> bei 500° über Ca-Carbid geleitet liefert Diphenylharnstoff. (F. P. 678 742 vom 19/7. 1929, ausg. 3/4. 1930. D. Prior. 22/8. 1928.)

  M. F. MÜLLER.
- I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Darstellung von Harnstoff aus COS u. NH<sub>3</sub>, wobei wenigstens eine der beiden Komponenten sich in fl. Zustande befindet, durch Erhitzen auf 80 bis 120° unter Druck. 7 Teile NH<sub>3</sub>-Gas u. 4 Teile COS werden in einer Eisenapp. unter hohem Druck verflüssigt. Nach dem Anheizen auf 120° in einem Ölbade wird diese Temp. 3 Stdn. eingehalten. Der Druck beträgt dabei 36,4 at. Nach dem Abkühlen wird der H<sub>2</sub>S-Druck abgelassen u. die M. in W. gel. Die Lsg. wird filtriert u. der Harnstoff daraus abgetrennt. Dabei sind ca. 70°/o des NH<sub>3</sub> in Harnstoff umgesetzt worden. In gleicher Weise kann man von verflüssigtem NH<sub>3</sub> ausgehen u. COS in Gasform einleiten. (E. P. 327 026 vom 15/4. 1929, ausg. 17/4. 1930.)
- I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Otto Siebert, Dessau und Max Raeck, Dessau-Ziebigk), Darstellung von Harnstoffderivaten, dad. gek., daß man äquivalente Mengen negativ substituierter 1-Keto-1,2-dihydrobenzoxazole (Carbonyl-o-aminophenole) u. Arylamine für sieh oder in Lösungsmm. erhitzt. 18 Teile Carbonyl-4-nitro-2-aminophenol (F. 228°) werden mit 9,3 Teilen Anilin auf etwa 130° erhitzt, wobei die Verbb. zusammenschmelzen. Beim weiteren Erhitzen auf 145 bis 150° erstarrt die Schmelze. Es entsteht 2-Oxy-5-nitrodiphenylharnstoff (F. 212° aus Eg.). 22,5 Teile Carbonyl-4,6-dinitro-2-aminophenol (F. 220°) werden mit 14,3 Teilen 1-Aminonaphthalin in 200 Teilen A. 8 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Es entsteht 2-Oxy-3,5-dinitrophenyl-1-naphthylharnstoff (F. 230° aus Eg.). In gleicher

Weise wird erhalten 2,3'-Dioxy-5-nitrodiphenylharnstoff u. 2-Oxy-3-nitro-5-chlordiphenylharnstoff. (D. R. P. 487 014 Kl. 12 o vom 23/10. 1927, ausg. 9/12. 1929.) M. F. Mü. I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Wilhelm Lommel, Wiesdorf, Hermann Friedrich und Theodor Goost, Leverkusen), Verfahren zur Darstellung von Dithiocarbamaten mit alicyclischen Resten, dad. gek., daß man auf sekundāre Basen alicycl. Verbb. etwa ½ Mol. CS2 einwirken läßt. — 13 Teile Hexahydroäthylanilin werden mit Eis u. unter Rühren allmählich mit 4 Teilen CS2 versetzt. Das Kondensationsprod. scheidet sich zunächst in Form eines Harzes ab, das allmählich erstarrt. Ausbeute 95%. — Zu einer Lsg. von 19 Teilen Benzylhexahydro-anilin in 30 Teilen A. läßt man unter Rühren u. Kühlen 3,8 Teile CS, zufließen. Das entstehende Benzylhydroanilinsalz der Benzylhydrophenyldithiocarbaminsäure fällt in Blättchen vom F. 94° fast quantitativ aus. In analoger Weise verhalten sich die Homologen, wie z. B. Hexahydromethylanilin, Hexahydromethyl-o- u. p-toluidin, Hexahydroäthyl-o- u. p-toluidin, ac-Tetrahydroäthyl-β-naphthylamin. Kl. 12 o vom 19/12. 1926, ausg. 9/4. 1930.) (D. R. P. 495 628 M. F. MÜLLER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Herstellung von N-substituierten Aminoarsenoverbindungen. Aromat. Amino- oder Oxyarsinsäuren werden mit Aminoalkyl- oder Alkylaminoalkylhalogeniden oder Bromäthylphthalimid (unter nachfolgender Abspaltung der Phthalsaure) kondensiert. Auch kann man Arsinsauren mit Alkylenoxyd oder halogenierten Alkoholen kondensieren u. hierauf die Rk.-Prodd. in die Halogenide u. Amino- bzw. Alkylaminoverbb. verwandeln. — Z. B. wird Arsanilsäure in n-NaOH mit Diäthylaminoäthylchlorid bei 60° zur Diäthylaminoäthylarsanilsäure, Zus. (AsO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>)<sup>4</sup>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·[NH·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sup>1</sup> umgesetzt; das Na-Salz ist hygroskop., ll. in W., As-Geh. 22,1°/<sub>0</sub>, die freie Säure fällt nicht aus der Lsg. des Na-Salzes auf Säurezusatz. Durch Red. mit NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub> in Ggw. von MgCl<sub>2</sub> bei 45—55° während 1 Stde. entsteht hieraus die entsprechende Arsenoverb.; blaßgelbes Pulver, F. etwa 120° (Zers.). (E. P. 326 789 vom 13/11. 1928, ausg. 17/4. 1930.) Altpeter. I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Herstellung von löslichen organischen Antimonverbindungen durch Einw. von Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder deren Salzen auf aromat. o-Dioxyverbb., welche salzbildende Gruppen enthalten. — Z. B. wird

brenzcatechindisulfonsaures K in wss. Lsg. mit einem Überschuß an frisch gefällter H<sub>3</sub>SbO<sub>4</sub> behandelt, die Lsg. abgekühlt, filtriert, das Filtrat mit verd. KOH neutralisiert u. mit CH3OH gefällt; das Prod. bildet ein farbloses, in W. ll. Pulver. — H3SbO4 wird in Diäthylaminoäthanol (I) gel., die Lsg. filtriert, eingedampft u. der Rückstand in W. unter Zusatz von pyrogalloldisulfonsaurem K gel. Die Lsg. wird mit I neutralisiert, eingeengt u. die Verb. mit  $\mathrm{CH_3OH}$  gefällt. Sie ist in W. ll., die Lsg. bleibt auf Zusatz von Säure oder Alkali klar. Aus der sauren Lsg. fällt HoS das Sb. - Eine frisch hergestellte Suspension von H3SbO4 wird mit pyrogalloldisulfonsaurem Na am W.-Bad erwärmt, die filtrierte Lsg. mit verd. NaOH neutralisiert u. das Prod. mit CH3OH gefällt. - In gleicher Weise lassen sich umsetzen: Protocatechusäure, Alizarinsulfonsäure, Gallussäure. (E. P. 326 533 vom 12/12. 1928, ausg. 10/4. 1930.)

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Herstellung von Aminoarylarsenantimonverbindungen durch Einw. von HCHO-Disulfit auf aminosubstituierte aromat. As-Sb-Verbb., in denen die As- u. Sb-Atome unmittelbar an C oder durch C miteinander verbunden sind. — Z. B. wird frisch gefälltes 3-Amino-4-oxy-4'-amino-

arsenostibiobenzol in W. verteilt, mit HCl eben gel. u. einer Lsg. von HCHO-Disulfit-Na versetzt. Man neutralisiert hierauf mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, worauf nach einigem Stehen völlige Lsg. eintritt. Die filtrierte Lsg. wird mit CH3OH gefällt. Während der Herst. ist die Luft abzuschließen. Das Prod.

ist II. in W. mit neutraler Rk. — In gleicher Weise läßt sich die aus 3-Amino-4-oxyphenylarsin (3 Moll.) u. antimonyl-1,2-dioxybenzol-3,5-disulfonsaurem K (2 Moll.) erhältliche Verb. vorst. Zus. umsetzen. (E. P. 326 537 vom 13/12. 1928, ausg. 10/4. 1930.) ALTPETER.

Winthrop Chemical Co. Inc., New York, übert. von: George Wesenberg, Elberfeld, Herstellung beständiger, Salze der Sulfonchloramide liefernder Mischungen. (Can. P. 274 789 vom 1/11. 1926, ausg. 18/10. 1927. — C. 1927. II. 1084 [E. P. M. F. MÜLLER. 241 5807.)

General Aniline Works, Inc., New York, übert. von: Fritz Günther, Ludwigshafen a. Rh., Herstellung von Chinonderivaten durch Einw. diazotierter aromat. Amine auf Chinone. — Eine in üblicher Weise aus Anilin erhaltene Diazolsg. wird nach Zusatz von Na-Acetat zu einer Lsg. von Benzochinon in verd. A. gegeben. Unter N<sub>2</sub>-Entw. scheidet sich Phenylbenzochinon ab. Aus A. gelbe Blättchen, F. 114°. Analog erhält man aus Benzochinon mit diazotiertem p-Chloranilin p-Chlorphenylbenzochinon (gelbes Pulver, Il. in A., violettblau I. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), mit diazotiertem p-Aminoacetanilid p-Acetylaminophenylbenzochinon (Lsg. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, wird durch NaHSO<sub>4</sub> zu farblosem Hydrochinonderiv. red.), mit diazotierter p-Aminoacobenzolsulfonsäure ein entsprechendes Kondensationsprod. (braun krystallin., wl. in k. W., mit NaHSO<sub>3</sub> gelbe Lsg. des Hydrochinonderiv. (A. P. 1735 432 vom 5/10. 1925, ausg. 12/11. 1929. D. Prior. 22/10. 1924.)

HOPPE.

Schering-Kahlbaum Akt.-Ges., Berlin, Herstellung von Alkylphenolen und deren Hydrierungsprodukten durch Behandlung von Derivv. des Dioxydiphenylmethans mit H<sub>2</sub>. — 4,4'-Dioxydiphenyldimethylmethan wird bei 250 bis 280° mit H<sub>2</sub> unter Druck in Ggw. von 30/0 eines Hydrierungskatalysators behandelt, bis 2 Atome H2 aufgenommen worden sind. Dabei entsteht p-Isopropylphenol u. Phenol. — 4,4'-Dimethyl-2,2'-dioxydiphenyldimethylmethan wird in gleicher Weise mit H2 auf 215 bis 220° erhitzt, bis 2 Atome H<sub>2</sub> aufgenommen worden sind. Es entsteht Thymol u. m-Kresol. — 4,4'-Dimethyl-2,2'-dioxydiphenyldimethylmethan bei 140-150° mit H. unter Druck in Ggw. von 3% eines Hydrierungskatalysators u. 0,5% Tonsil erhitzt, bis 2 Atome H<sub>2</sub> aufgenommen worden sind, liefert bei der fraktionierten Dest. p-Isopropylphenol u. Phenol. — 4,4'-Dioxydiphenyldimethylmethan bei 250—280° hydriert, bis kein H<sub>2</sub> mehr aufgenommen wird, liefert 4-Isopropylcyclohexanol u. Cyclohexanon. — 4,4'-Dioxydiphenyldimethylmethan bei 170—180° in Ggw. von 3°/0 eines Hydrierungskatalysators u. 0,5°/0 Tonsil hydriert liefert 4-Isopropylcyclohexanol u. Cyclohexanol neben geringen Mengen 4-Isopropylcyclohexanon u. Cyclohexanon. In der Patentschrift sind noch weitere Beispiele enthalten. (F. P. 656 908 vom 2/7. 1928, ausg. 15/5. 1929. D. Priorr. 14/7., 18/10. 20/10. 1927 u. 21/1. 1928.) M. F. MÜLLER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Darstellung von Sulfonsäuren des 1-w-Aminomethylnaphthalins (I) durch Einw. sulfonierend wirkender Mittel. — Z. B. wird I in wasserfreie H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei nicht über 50° eingetragen. Sobald eine Probe auf Zusatz von Alkali keine Abscheidung mehr gibt, gießt man die M. auf Eis u. erhitzt die wss. Lsg. schwach am W.-Bad. Hierbei scheidet sich das innere Salz der 1-w-Aminomethylnaphthalin-2-sulfonsäure als weiße krystallin. M. ab, wl. in W. u. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, ll. in NaOH. Aus dem Filtrat scheidet sich auf Zusatz von CaO das Ca-Salz der entsprechenden 4-Sulfonsäure ab. — Behandelt man I zunächst mit wasserfreier H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, dann mit rauchender H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit 60°/0 SO<sub>3</sub> bei 70°, so erhält man die 2,4-Disulfonsäure von I, deren Mono-Na-Salz ll. in W. ist. (E. P. 326 022 vom 12/3. 1929, ausg. 27/3. 1930.)

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Herstellung von Estern und Amiden der 2-Aminonaphthalin-3-carbonsäure. Hierzu vgl. E. P. 315666; C. 1980. I. 593. Nachzutragen ist folgendes: Die Rk. verläuft nach den allgemeinen Formeln:

$$\begin{array}{c|c} NH_s \\ + \text{COCl}_s \\ \hline \\ COOH \end{array} \begin{array}{c} NH \\ C=O \end{array} \begin{array}{c} + \text{Alkohole} \\ + \text{NH}_s \text{ oder Amine} \\ NH_s \end{array}$$

Die FF. der Verbb. sind folgende: Amid. F. 234—236°, Krystallo aus Pyridin, — Anilid, F. 237°, — Monomethylanilid, F. 165°, — Benzylamid, F. 210°, — Piperidid, F. 157—158°, — Methylester, F. 104—105°, — Athylester, F. 117—118°, — Isopropylester, F. 85°, Butylester, F. 100—101°, Isobutylester, F. 99—100°, — Benzylester, F. 105 bis 106°, — Monoglykolester, F. 102—103°, — Phenylester, F. 135°. (F. P. 678 422 vom 13/7. 1929, ausg. 24/3. 1930. D. Prior. 14/7. 1928.)

I. D. Riedel-E. de Haen Akt.-Ges., Berlin-Britz (Erfinder: W. Hückel, Freiburg i. Br.), Verfahren zur getrennten Abscheidung der isomeren Dekalole aus Gemischen derselben, dad. gek., daß man durch fraktionierte Dest. die beiden eis- u. transisomeren Paare in den Grenzfraktionen anreichert, worauf man wiederum diese Fraktionen durch intermediäre Überführung in die sauren Phthalsäureester u. gegebenenfalls alsdann noch in die Oxalestor in je zwei Isomeren zerlegt. Eine Ausführungsform besteht darin, daß man das techn. Dekalol, nachdem man zweckmäßig vorher durch Ausfrieren die hochschmelzenden Anteile entfernt hat, durch Dest. im Vakuum in drei Fraktionen zerlegt, worauf man aus der ersten u. dritten Fraktion durch Erwärmen mit Phthalsäureanhydrid die Phthalsäureester gewinnt, durch Behandlung der dabei entstehenden Gemische mit KW-stoffen die sauren Phthalsäureester vier isomeren Dekalole getrennt abscheidet u. aus diesen nach weiterer Reinigung durch Verseifen die vier, gegebenenfalls durch intermediäre Überführung in Oxalsäureester, noch weiter zu reinigenden Isomeren gewinnt. (D. R. P. 485 715 Kl. 120 vom 15/10. 1926, ausg. 5/11. 1929.)

General Aniline Works, Inc., New York, übert. von: Georg Kränzlein, Heinrich Vollmann und Karl Wilke, Höchst a. M., Herstellung von α-Anthrachinonylketonen. Zu dem Ref. nach Schwz. P. 128632 usw.; C. 1929. II. 1072 ist nachzutragen: Oxydation von Bz-I-Methylbenzanthron! mit CrO<sub>3</sub> in Eg. ergibt I-Acetylanthrachinon, aus Eg. schwach gelbe Nadeln, F. 160°, gelbe Lsg. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wird auf Zusatz von Cu-Pulver grün. Dieselbe Verb. entsteht in gleicher Weise aus Bz-1,2-Dimethylbenzanthron neben etwas Anthrachinonylmethyl-1,2-diketon. (A. P. 1725 927 vom 24/5. 1927, ausg. 27/8. 1929. D. Prior. 25/5. 1926.)

I. G. Farbenindustrie Akt. Ges., Frankfurt a. M., Herstellung von Dialkylaminoalkylaminoverbindungen der Anthracen- und Phenanthrenreihe. — Z. B. wird 1-Bromanthrachinon mit asymmetr. Diäthyläthylendiamin u. Pyridin unter Zusatz einer Spur Cu-Bronze 3 Stdn. im Ölbad auf 125° erhitzt, wobei 1-Diäthylaminoäthylaminoanthra-

chinon entsteht; das Hydrochlorid ist hygroskop., sll. in W. mit rosaroter Färbung, die freie Base ist ll. in Ä. u. stark bas. Bei Red. mit Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in alkoh. Lsg. entsteht die 9,10-Dioxyverb., l. in A. u. Aceton, das Hydrochlorid ist ll. in W. — Bei Red. von 2-Nitrophenanthrenchinon mit SnCl<sub>2</sub> u. Umsotzung des Prod. mit Diäthylaminoäthylchlorid entsteht die Verb. nebenstehender Zus., Kp.<sub>1</sub> etwa 250°, gelblichgrünes Öl, sll. in verd. Säuren, oxydiert sich in NaOH schnell bei Luftzutritt, wobei die Farbe nach

braunviolett umschlägt. (E. P. 326 553 vom 17/12. 1928, ausg. 10/4. 1930.) ALTP. H. W. Hereward, J. Thomas und Scottish Dyes Ltd., Grangemouth, England, Darstellung von Oxyanthrachinonen durch Einw. von wss. Alkalilauge auf β-Alkyloder β-Carboxyanthrachinon in An- oder Abwesenheit eines Oxydationsmittels. — β-Carboxyanthrachinon wird in einem Autoklaven mit Natronlauge u. NaClO<sub>3</sub> erhitzt. In gleicher Weise wird β-Methylanthrachinon behandelt. Dabei wird die Alkyl- oder Carboxylgruppe durch eine OH-Gruppe ersetzt u. durch das Oxydationsmittel noch eine weitere OH-Gruppe eingeführt. Es entsteht dabei z. B. Alizarin. (E. P. 293 328 vom 29/12. 1926, ausg. 2/8. 1928.)

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Willy Trautner, Robert Berliner und Berthold Stein, Elberfeld), Darstellung von neuen Derivaten des Benzanthrons. Zu dem Ref. nach A. P. 1713571; C. 1929. II. 1073 ist nachzutragen: Als Verdünnungsmittel können außer 1-Chlornaphthalin z. B. p-Phenetidin, KHSO<sub>4</sub> oder Mischungen von KHSO<sub>4</sub> u. NaHSO<sub>4</sub> oder von Na-Acetat u. K-Acetat verwendet werden. (D. R. P. 488 607 Kl. 120 vom 9/10. 1925, ausg. 9/1. 1930.) HOPPE.

oder Mischungen von KHSO<sub>4</sub> u. NaHSO<sub>4</sub> oder von Na-Acetat u. K-Acetat verwendet werden. (D. R. P. 488 607 Kl. 120 vom 9/10. 1925, ausg. 9/1. 1930.) HOPPE.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Willy Trautner, Berthold Stein und Robert Berliner, Elberfeld), Darstellung von Derivaten des Benzanthrons. Zu dem Ref. nach Schwz. P. 133994; C. 1930. I. 1373 ist nachzutragen: α-Oxyanthron wird mit Zimtaldehyd u. ZnCl<sub>2</sub> unter Rühren allmäblich auf 280° erhitzt, die Schmelze mit CH<sub>3</sub>OH versetzt u. das α-Oxy-Bz-1-phenylbenzanthron aus Pyridin umkrystallisiert. Durch Erhitzen von β-Chloranthron mit Zimtaldehyd, α-Chloraphthalin u. etwas POCl<sub>3</sub> zum Sd. wird β-Chlor-Bz-1-phenylbenzanthron erhalten (vgl. auch: A. P. 1713571; C. 1929. II. 1073). (D. R. P. 490 187 Kl. 120 vom 24/11. 1925, ausg. 23/1. 1930. Zus. zu D. R. P. 488 607; vorst. Ref.)

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Darstellung von Pyrazolanthronderivaten. Hierzu vgl. E. P. 298775; C. 1929. II. 1226. Nachzutragen ist folgendes: Das Prod. aus 1,5-Dichlor-2,4-dinitrobenzol u. Pyrazolanthron besitzt vermutlich die

Zus. I, das Prod. aus Dipyrazolanthron u. Bz-1-Brombenzanthron die Zus. II. (Schwz. PP. 136 546, 136 547, 136 548, 136 549, 136 550, 136 551, 136 552 vom 22/10. 1927, ausg. 16/1. 1930. D. Prior. 22/10. 1926 u. 136 553, 136 554, 136 555, 136 556 vom 22/10. 1927, ausg. 16/1. 1930. Zuss. zu Schwz. P. 133473; C. 1929. II. 3625. — C. 1929. II. 1226 [E. P. 298775 usw.].)

Rubber Service Laboratories Co., Akron, Ohio, übert. von: Harry A. Merkle, Nitro, West Virginia, V. St. A., Herstellung von aromatischen Thiazolverbindungen durch Erhitzen von aromat. Senfölen mit S unter Druck in Ggw. von W. Die Rk. erfolgt nach der Gleichung:

Z. B. werden 135 Teile *Phenylsenföl* u. 32 Teile S unter Zusatz von 3,5—5% W. im geschlossenen Gefäß auf etwa 220° langsam innerhalb 2½ Stdn. erhitzt (Druck 185 Pfd./ Quadratzoll), wobei mit 98,3% Ausbeute *Mercaptobenzothiazol* entsteht. — In gleicher Weise lassen sich *Mercaptotolu*- u. *Mercaptoxylothiazole* herstellen. (A. P. 1753 898 vom 14/7. 1927, ausg. 8/4. 1930.)

National Aniline & Chemical Co., New York, übert. von: Lucas P. Kyrides, Buffalo, V. St. A., Herstellung von Chinaldin. Anilin wird in eine kräftig gerührte Mischung von HCl (D. 1,16) u. Nitrobzl., die sich in einem mit Rückflußkühler u. Thermometer versehenenen Tontopf befindet, eingetragen; die Temp. steigt auf 80 bis 85°. Hierauf wird im Ölbad auf 95—105° geheizt u. Crotonaldehyd innerhalb 30 bis 40 Min. unter heftigem Rühren bei 97—102° eingetragen. Zum Schluß rührt man noch ½ Stde. nach. Die Rk.-M. wird auf 5° gekühlt u. mit W. verd., dann setzt man NaNO2 zu. Beim Stehen scheidet sich ein Öl ab. Man extrahiert mit Toluol, macht dann alkal. u. dest. das abgeschiedene Chinaldin im Vakuum. (A. P. 1752 492 vom 16/7. 1923, ausg. 1/4. 1930.)

Hans Fischer, München, Darstellung von Porphyrinen, dad. gek., daß man in 3,4-Stellung dialkylierte Pyrrole mit unbesetzter 2- u. 5-Stellung, wobei statt eines Alkylrestes auch ein Säurerest vorhanden sein kann, mit HCOOH, gegebenenfalls in Ggw. von Glyoxalacetalen erhitzt. — Hierzu vgl. C. 1927. I. 447. — Durch Erhitzen von 3-Methyl-4-äthylpyrrol u. Glyoxaltetramethylacetal mit HCOOH (98%) am W.-Bad während 1 Stde. wird ein krystallin. Zwischenprod. erhalten, das durch Luttoxydation in Porphyrin übergeht. Durch Extraktion mit verd. HCl u. Überführen in Ä. bei essigsaurer Rk., Eindampfen u. Umkrystallisieren aus Chlf.-CH3OH erhält man ein mit Uroätioporphyrin ident. Prod. — Die Rk. gelingt auch mit HCOOH allein (hierzu vgl. C. 1928. II. 249). — Aus 3-Methyl-4-propionsäurepyrrol erhält man durch Erhitzen mit HCOOH im sd. W.-Bad Porphyrin, das mit CH3OH gefällt u. durch mehrfaches Lösen in HCl, Ausfällen mit Na-Acetat unter Ä., schließlich aus Chlf. durch Zusatz von CH3OH gereinigt wird u. aus Koproporphyrinmethylester besteht. (D. R. P. 490420 Kl. 12p vom 11/6. 1926, ausg. 28/1. 1930.)

# X. Farben: Färberei; Druckerei.

F. Scholefield, Das Ostwaldsche Farbensystem. Vf. bespricht in einem Vortrag die OSTWALDsche Farbenlehre mit anschließender Diskussion. (Journ. Oil Colour Chemists' Assoc. 13. 111-17. April 1930.)

Hans Nast, Neuzeitliche Bleichmethoden. Nicht die Menge des akt. O ist für das Bleichresultat maßgebend, sondern die Energie, die bei der Zers. der O abgebenden Verb. frei wird. Infolgedessen ist auch die Bleichwrkg. des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> größer als die des Chlorkalkes. Es wird dann das Bleichen von Wolle, Seide, Kunstseide, Leinen u. Baumwolle mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, die Zersetzlichkeit desselben, der Sauerstoffraß, der durch an der Faser haftende Metallsalze u. anderen Schmutz verursacht wird, die deshalb notwendige, vorherige Wäsche des Bleichgutes, Stabilisatoren für Bleichbäder u. die Anwendung von Netzmitteln bei der H2O2-Bleiche besprochen. (Melliands Textilber. 10. 714-17. 1929. Berlin.) BRAUNS.

E. Ristenpart, Chloramin in der Hypochloritbleiche. Im Anschluß an die frühere Arbeit über Chloramin in der Hypochloritbleiche (C. 1929. I. 1403) beschreibt Vf. Verss., den bei der Zers. von NH<sub>2</sub>Cl sich bildenden N als Maß für die vorhandene Chloraminmenge zu benutzen. Die Verss. ergeben, daß der N sich nicht für eine quantitative Best. des Chloramins benutzen läßt, weil er sich nicht prozentual der vorhandenen Chloraminmenge entwickelt, was entweder durch NHCl<sub>2</sub>- oder NH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>-Bldg. verursacht werden kann. Weiter kommt Vf. zu dem Schluß, daß der Chloramingeh. der Bäder nicht konstant bleibt. (Leipziger Monatsschr. Textil-Ind. 44. 354-55. 1929.)

R. Schmidt, Das Färben von mercerisierten Baumwollgarnen. Vf. bespricht einige Maßregeln für das Farben von mercerisierter Baumwolle. (Dtsch. Färber-Ztg. 66. 397-98. 4/5. 1930.)

Herbert Brandenburger, Färberei der Acetatseide. Wasser- und Waschechtheit der Acetatseidenfärbungen. Vf. bezeichnet die Diazotierungsfarbstoffe als die brauchbarsten, dann kommen, fast gleichwertig, die Suspensions- u. wasserl. Farbstoffe. Am lichtechtesten sind die Suspensionsfarbstoffe, dann die wasserl. u. danach die Diazotierungsfarbstoffe. (Kunstseide 12. 173—77. Mai 1930.) SÜVERN.

Georg Rudolph, Neuere Acetatseidenfarbstoffe. Neuere Cellitonechtfarbstoffe sind besprochen. Ausfärbungen. (Kunstseide 12. 198—99. Mai

1930.) SÜVERN.

Edward Robertson, Das Färben von Acetatkunstseide. Vf. gibt einen Überblick über die Entw. der Lösungstheorie in bezug auf das Färben von Acetatkunstseide mittels dispergierter Farbstoffe u. der Unimolekularschichttheorie in bezug auf bas. Farbstoffe. (Rayon Record 4. 479-83. 2/5. 1930.) BRAUNS.

Carlo Henrique Fisher, Schwarz auf acetatseidenen Mischgeweben. Für die verschiedenen in der Praxis vorkommenden Mischungen sind geeignete Farbstoffe benannt. (Kunstseide 12. 199—201. Mai 1930.) SÜVERN.

Chas. E. Mullin, Färben von Viscose mit direkten Farbstoffen. Der Effekt von pH- und Temperaturänderungen beim Vorbehandeln auf die erzielte Färbung. Besprechung älterer Arbeiten wird das von A. J. HALL gefundene Verf. behandelt,

die Färbbarkeit von Viscose durch kurzes Behandeln mit 5% joig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder NaOH-Lsg. zu verändern. (Silk Journ. Rayon World 6. No. 71. 37—38. 20/4. 1930.) SÜVERN. G. Wenzel, Über bleihaltige Zinkoxyde. Die Vorzüge der Pb-haltigen Zinkoxyde u. die drohende Beschränkung durch gesetzliche Verordnung werden besprochen. Da nach dem Wortlaut des neuen Verordnungsentwurfes für die Begrenzung des Pb-Geh. auf 20/0 in weißen Farben (Zinkoxyd) ein entsprechender Geh. an Bleiweiß u. Bleisulfat entscheidend ist, erscheint eine Klärung angebracht, wieviel von dem Pb der Pb-haltigen Zinkoxyde als Bleiweiß bzw. Bleisulfat enthalten ist u. wie sich hierfür ein analyt. Nachweis erbringen läßt. Da die untersuchten Zinkoxyde verschiedener Herkunft nur Spuren von CO2 enthielten u. dementsprechend nur Spuren von Bleiweiß, bleibt nur die Feststellung eines PbSO4-Geh. übrig. Der Analytiker steht vor der Frage der Best. u. Trennung folgender, möglicherweise vorhandenen Verbb.: ZnCl<sub>2</sub>, ZnSO<sub>4</sub>, ZnO, PbSO<sub>4</sub>, PbO u. deren bas. Verbb. Daß außerdem eine Verb. ZnO<sub>x</sub>·PbO<sub>4</sub> enthalten sein muß, ergibt die Beobachtung, daß Zinkoxyde mit selbst sehr hohem Pb-Geh. rein weiß sind. Es folgt dann eine Beschreibung der verschiedenen zur Lsg. des Problems unternommenen Verss. Eine 15% jeg. Alkalichloridlsg. zum Lösen erwics sich als ganz brauchbar, ergab aber nicht unbedingt genaue Werte. Ein brauchbarer Weg, um PbSO<sub>4</sub> mit Sicherheit bestimmen zu können, ergab sich dann aus dem Bestreben heraus, den an Zn gebundenen S unschädlich zu machen, um dann an dem noch vorhandenen S-Geh. den Geh. an PbSO<sub>4</sub> zu berechnen. Versetzt man ZnO (Pb- u. S-haltiges) mit einer dem vorher bestimmten S-Geh. entsprechenden Menge BaCl<sub>2</sub>-Lsg. in der Kälte, dann wird vorhandenes ZnSO<sub>4</sub> in l. ZnCl<sub>2</sub> u. unl. BaSO<sub>4</sub> übergeführt. Man kann dann den ausgewaschenen u. getrockneten Rückstand (nach Feststellung des neuen Gesamtgewichtes bei Teileinwägung) mit Essigsäure kochen u. die Lsg. mit A. versetzen. Im Filtrat ist dann nur das PbO der Zinkoxyde vorhanden, der Unterschied gegen den Gesamt-Pb-Geh. kann auf PbSO<sub>4</sub> umgerechnet werden. (Metall u. Erz 27. 32—34. 1930. Oker am Harz.)

I. I. Iskoldski, Gewinnung von Bariumsulfat. Vf. versuchte BaSO<sub>4</sub>-Präparate hoher Deckkraft zu erhalten. Das nach den gewöhnlichen Verff. hergestellte BaSO<sub>4</sub> ist stets krystallin. u. zu Krystallkonglomeraten gruppiert. Die Temp. u. Konz. der Lsgg. beeinflussen die Größe der Krystalle. Bei 25—40° u. bei bestimmten Konzz. werden Präparate größter Deckkraft erhalten. Metallionen haben eine spezif. Wrkg. auf die Koagulation der BaSO<sub>4</sub>-Teilchen. Die besten BaSO<sub>4</sub>-Präparate werden bei der Fällung des BaSO<sub>4</sub> mit 10°/<sub>0</sub>ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>- oder MgSO<sub>4</sub>-Lsgg. erhalten; überschüssige H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wird adsorbiert u. ist deshalb schädlich. Organ. Zusätze beeinflussen die Deckkraft. Sämtliche BaSO<sub>4</sub>-Präparate halten Elektrolyte zurück, zum Entfernen der Chloride ist mehrfaches Auswaschen notwendig. Die Substanz, mit der BaSO<sub>4</sub> verrieben wird, beeinflußt die Deckkraft. Größte Deckkraft zeigt geglühtes, mit A. verriebenes BaSO<sub>4</sub>, die kleinste mit Öl angeriebenes. Ferner zeigt BaSO<sub>4</sub> größte Deckkraft bei einem Feuchtigkeitsgeh. von 30—60°/<sub>0</sub>. Gelatine verschlechtert die Eigg. des Präparates. (Mineral. Rohstoffe [russ.: Mineralnoje Ssyrje] 5. 389—401. 1930.)

Hans Grohn, Beitrag zur Mennigefrage. I. Vorstudien. Experimenteller Teil: Teilchenverseinerung durch Trockenmahlung, Vorbehandlung der Mennige mit Bleiaectatlsg. Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Geh. der Mennigen. Leinölfettsäure. Glycerin. Mit Tabellen. II. Glätte, CaO u. MgO, Ölart, Viscosität mit Tabellen u. Schaubild. III. Diskussion der Vers.-Ergebnisse. IV. Zusammenfassung in 9 Punkten über den Einfluß verschiedener Faktoren auf das Verh. von Mennigeöl, insbesondere auf den Verdickungsvorgang. (Farben-Ztg. 35. 1354—56. 1406—08. 1457—59. 19/4. 1930. Herdecke [Ruhr], Mitt. aus dem kolloidchem. Laboratorium der Ewald-Dörken A.-G.) KÖNIG.

I. G. Farbenindustrie, Neue Farbstoffe. An neuen Farbstoffen der I. G. Farbenindustrie werden erwähnt: Palatinechtmarineblau REN, ein Wollfarbstoff mit sehr guter Licht-, Dekatur-, Carbonisier-, Wasch-, Schweiß- u. Walkechtheit, Wollätzblau N, ein saurer Farbstoff für den Wollätzdruck, Indanthrenolivgrün B-Pulver fein für Baumwolle, Kunstseide u. andere Pflanzenfasern, Cellitongelb 5 G Pulver, ein Spezialfarbstoff für Acetatseide mit guten Echtheitseigg. Cellitonechtrubin B Pulver mit sehr guter Lichtechtheit für Acetatseide u. Echtblau BB Base, eine neue Farbbase für die Naphthol-AS-Reihe mit sehr guten Echtheitseigg. An Färbereihilfsmitteln wird das Katanol ON besprochen, eine verbesserte Marke des Katanol O, das sich von letzterem dadurch unterscheidet, daß es beim Beizen Baumwolle fast völlig ungefärbt läßt. (Dtsch. Färber-Ztg. 66. 357—58. 20/4. 1930.)

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Neue Farbstoffe. An neuen Farbstoffen hat die I. G. Farbenindustrie das Anthosinviolett B, einen Säurefarbstoff für die Woll- u. Seidenfärberei mit sehr guten Echtheitseigg., das Cellitazol AZ Teig, einen neuen Diazotierfarbstoff für Acetatseide mit sehr guter Waschechtheit, das Rapidechtrosa RH Pulver für die Druckerei, das Cyanol FFG, einen Säurefarbstoff für die Wollfärberei u. für den Woll- u. Seidendruck, das Benzoviscosegrün B für Viscosekunstseide mit sehr guter Lichtechtheit u. das Thiogenneublau 3GL u. FBL, neue S-Farbstoffe für Baumwolle mit guter Licht- u. Waschechtheit auf den Markt gebracht. (Dtsch. Färber-Ztz. 66, 422, 11/5, 1930.)

BRAUNS.

gebracht. (Dtsch. Färber-Ztg. 66. 422. 11/5. 1930.)

RAUNS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Neue Musterkarten und Broschüren. Als neue Broschüre ist "Die chemische Wäscherei mit Asordin", an neuen Musterkarten solche mit modernen Tönen für Hemdenstoffe u. eine mit lebhaften Farbtönen auf Wollgarn mit Brilla usulfoflavin FF erschienen. (Dtsch. Färber-Ztg. 66. 446. 18/5. 1930.)

Chemische Fabrik vorm. Sandoz, Neue Farbstoffe und Musterkarten. (Vgl. C. 1929. II. 1851.) An neuen Farbstoffen wird das Sandothrenrot N 2 R zum Färben von Baumwolle, Kunstseide u. anderen pflanzlichen Fasern, das Sandothrendunkel-

blau NR u. NG für Baumwolle u. Kunstseide, das Thionalbrillantgrün 2 GK für die Baumwoll- u. Kunstseidenfärberei, an Musterkarten solche mit Artisildirektfarben, mit Modetönen auf erschwerter Seide, mit ätzbaren Modetönen auf unerschwerter Seide, mit neutralen Färbungen auf Chromleder u. mit Thionylfarben auf Sämischleder besprochen. (Dtsch. Färber-Ztg. 65. 983—84. 1929.)

Reinaldo Vanossi, Vollständige chemische Analyse von weißen Pigmenten. Vollständige Zusammenstellung der auf dem Gebiet der Analyse weißer Pigmente üblichen Analysenmethoden. (Chemia 6. 57—112. Mai 1929.)

WILLSTAEDT.

Raffaele Sansone, Einige Bemerkungen über die wichtigsten Methoden zur Bestimmung der Stärke und des Wertes von substantiven oder direkten Farbstoffen. Es werden einige Bemerkungen zur Best. der Feuchtigkeit, der Löslichkeit u. der Farbstärke von direkten Farbstoffen gemacht. (Dtsch. Färber-Ztg. 66. 419—21. 11/5. 1930.)

Soc. an. pour l'Industrie Chimique à Saint-Denis, Frankreich (Seine), Herstellung eines Netz- und Emulgierungsmittels durch Sulfonierung eines aromat. KW-stoffs oder eines Deriv. desselben, wie Naphthalin, Anthracen, Phenol, Kresol etc., u. nachträgliche Einw. eines aliphat. Alkohols, wie Methyl- oder Äthylalkohol, in Ggw. eines Katalysators, evtl. zusammen mit einem Aldehyd oder Cyclohexanol, Tetrahydronaphthalin o. dgl. — 250 Teile Naphthalin werden mit 150 Teilen Oleum (20% SO<sub>3</sub>) in einem Autoklaven bei 5 bis 6 at sulfoniert u. nach 1 bis 2 Stdn. werden zu der Rk.-M. zugegeben 400 Teile Methylalkohol, 100 Teile 40% Formaldehydlsg., 100 Teile Cyclohexanol u. 0,5 Teile AlCl<sub>3</sub>, worauf die M. unter HCl-Einleiten auf dem W.-Bade 6 Stdn. verrührt wird. Nach beendeter Rk. wird mit der fünffachen Menge W. verd., dann werden 10% NaCl zugegeben u. die abgeschiedene ölige Schicht wird getrocknet. — 200 Teile Naphthalin u. 50 Teile Kresol werden mit 125 Teilen Oleum (25% in 25 Teilen H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (66° Bé.) 1 Stde. bei 3 bis 5 at sulfoniert u. dann wird ein Gemisch von 400 Teilen A., 100 Teilen 40% is. Formaldehydlsg., 100 Teilen Tetrahydronaphthalin u. 0,15 Teilen PCl<sub>3</sub> zugegeben. Die M. wird unter HCl-Durchleiten auf dem W.-Bade verrührt. Es bildet sich dabei die alkylierte Naphthalinkresolsulfonsäure, die wie vorher beschrieben isoliert wird. (F. P. 678 684 vom 18/7. 1929, ausg. 3/4. 1930.)

British Celanese Ltd., London, und George Holland Ellis, Spondon b. Derby, Färben von Celluloseester oder -äther enthaltenden Stoffen. Man färbt mit Mono-, Disoder Trisazofarbstoffen aus diazotierten Aminonitroverbb. mit 2 oder mehr Arylkernen. Die Färbungen können auch auf der Faser erzeugt werden. Als Diazokomponente verwendet man 2-Nitrobenzidin, 2,2'- oder 3,3'-Dinitrobenzidin, 5-Nitro-otolidin, 5,5'-Dinitro-o-tolidin, 6,6'-Dinitro-o-dianisidin, 4-Nitro-4'-aminodiphenyl, 3-Nitro-4-aminodiphenyläther, 5-Nitro-2-aminodiphenyläther, 4,4'-Diamino-3,3'-dinitrodiphenylsulfon, 2,4-Dinitro-3'-aminodiphenylamin, 2,4-Dinitro-4'-aminodiphenylamin, 4-Chlor-2-nitro-4'-aminodiphenylamin, 2-Nitro-4'-aminodiphenylamin, 4-Nitro-4'-aminodiphenylamin, 2-Nitro-4-aminodiphenylamin, 2-Nitro-4-amino-4'-methyldiphenylamin, 5-Nitro-2aminobenzophenon, 3-Nitro-4-aminobenzophenon, 2-Nitro-2'-aminobenzophenon, 4,4'-Diamino-3,3'-dinitrobenzophenon, 4,4'-Diamino-2-nitrodiphenylmethan, 4,4'-Diamino-2,2'dinitrodiphenylmethan, 4,4'-Diamino-3,3'-dinitrodiphenylmethan, Tri-(2-nitro-4-aminophenyl)-methan, 2-Amino-5-nitrobenzanilid, 4'-Nitrobenzyl-2-amino-5-nitranilin, 4-Nitrobenzoyl-p-phenylendiamin, 4,4'-Diamino-2,2'-dinitrodiphenylharnstoff. Der Azofarbstoff 2,4-Dinitro-4'-aminodiphenylamin -> Phenol färbt Celluloseacetatseide goldgelb, der Azofarbstoff 3-Nitro-4-aminodiphenyläther -> 1-Naphthylamin färbt Acetatkunstseide blaurot, der Azofarbstoff aus tetrazotiertem 2,2'-Dinitrobenzidin u. m-Toluidin färbt goldorange, der Azofarbstoff 4-Nitro-4'-aminodiphenyl — m-Phenylendiamin orangebraun. (E. P. 323 792 vom 5/10. 1928, ausg. 6/2. 1930.) FRANZ.

Silver Spring Bleaching and Dyeing Co., Ltd., und Archibald John Hall, Timbersbrook, Congleton, Chester, Färben von Celluloseacetat. Man behandelt Acetatseide mit Lsgg. oder kolloidalen Dispersionen von 1-Naphthylamin bei etwa 75° u. dann mit einer wss. Lsg. von NaNO<sub>2</sub> u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Man erhält tiefschwarze Färbungen. (E. P. 321 034 vom 2/10, 1928, ausg. 21/11, 1929.)

(E. P. 321 034 vom 2/10. 1928, ausg. 21/11. 1929.)

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Färben von gemischten Geweben aus Baumwolle und Celluloseacetatseide. Man färbt mit Schwefelfarbstoffen aus einem Bade, das ein Alkalimetallsulfid oder ein anderes schwach alkal. Red.-Mittel, wie Hydrosulfit, u. ein schwach alkal. Salz, wie Borax, NaHCO3, enthält. Die Acetat-

kunstseide kann dann mit einem Farbstoff gefärbt werden, der Baumwolle nicht färbt; man kann hiernach Zweifarbeneffekte erhalten. — Ein Gewebe aus Baumwolle u. Acetatkunstseide wird bei 50° aus einem Bade, das Thiogenneublau BL (SCHULTZ, Farbstofftabellen, 6. Aufl. II. Seite 106), Hydrosulfit, Borax u. Glaubersalz enthält, gefärbt, hierbei bleibt die Acetatkunstseide rein weiß, zur Erzeugung eines Zweifarbeneffektes färbt man die Acetatkunstseide mit 1-Amino-4-oxyanthrachinon. (E. P. 320 027 vom 30/4. 1928, ausg. 31/10. 1929.)

FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Färben von Cellulosefilmen.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Färben von Cellulosefilmen. Man tränkt die Cellulosefilme mit Lsgg. von Leukoverbb. der Küpenfarbstoffe, die eine geringe Menge eines Alkalisalzes einer Alkylnaphthalinsulfonsäure enthalten u. führt die Leukoverb. im Film in den Farbstoff über. Man geht mit einem Cellulosefilm durch eine Farbflotte, die Anthrarot B Pulver, NaOH, Hydrosulfit u. das Na-Salz der Isopropylnaphthalinsulfosäure enthält; nach dem Entfernen der überschüssigen Fl. wird an der Luft oxydiert. (E. P. 320 044 vom 2/4. 1928, ausg. 31/10. 1929.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Herstellung von als Farbstoff dienendem Chromoxyd. Die wss. Alkalichromatlsg. wird mit S red. u. das erhaltene Hydrat geglüht. (F. P. 679 275 vom 25/7. 1929, ausg. 10/4. 1930. D. Prior. 28/7. 1928.)

DREWS.

M. Bidaine, Ladeuge, Belgien, Herstellung von Lithopone. Man erhält weiße Lithopone aus unvollständig gereinigten Zn-Lsgg., indem man gleichzeitig solche Substanzen mit ausfällt, welche entweder blau oder grünblau sind oder diese Färbung beim Calcinieren annehmen. Der Zusatz von Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> zur Lsg. ist erwähnt; oder man gibt zur ausgefällten Lithopone eine geringe Menge ZnSO<sub>4</sub>- u. CoSO<sub>4</sub>-Lsg. Man kann auch zu der gefällten Lithopone Fe(CN)<sub>6</sub>K<sub>4</sub> zugeben u. mit Fe-Salz behandeln. (E. P. 325 641 vom 27/12. 1928, ausg. 20/3. 1930.)

DREWS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Herstellung von Ruβ. C-haltige

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Herstellung von Ruβ. C-haltige Verbb. werden in einem Feld dunkler elektr. Entladungen katalyt.-therm. gespalten. Zu den C-haltigen Verbb. zählen: Acetylene, Olefine, Diolefine, Paraffine, aromat. u. hydroaromat. KW-stoffe, CO, bzw. Mischungen dieser. Bei der Rk. können zugegen sein: W.-Dampf, Stickoxyde, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>. Als Katalysatoren dienen die Metalle der Fe-Gruppe oder deren Verbb., denen noch Aktivatoren zugesetzt werden können. (E. P. 326 913 vom 9/1. 1929, ausg. 17/4. 1930.)

(E. P. 326 913 vom 9/1. 1929, ausg. 17/4. 1930.)

Chr. Hostmann-Steinbergsche Farbenfabriken G. m. b. H., Celle-Hannover, Herstellung von Ruβ. Ein bei hohem Druck zu Zerfall neigender KW-stoff, z. B. C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, wird durch einen hydraul. angetriebenen zweistufigen Kolbenkompressor in ein horizontales Spaltrohr eingeführt, mittels einer Zündvorr. zur Explosion gebracht u. zers., wobei der Überdruck des durch die Spaltung entstehenden H<sub>2</sub> in einen Druckbehälter abgelassen, der Ruß dagegen nach Öffnen des Spaltrohres durch H<sub>2</sub> aus dem Druckbehälter von der Rohrwandung losgerissen, mittels eines Exhaustors hinausgeblasen u. einem Sammelbehälter zugeführt wird. (Schwz. P. 136 653 vom 18/6. 1928, ausg. 1/2. 1930.)

Scottish Dyes Ltd., James Francis Dunworth und J. Thomas, Grangemouth, Schottland, Herstellung von Farbstoffen und Farbstoffzwischenprodukten. Man läßt auf Aminoanthrachinone bei etwa 100° 3—5 Moll. eines Acidylierungsmittels auf je eine Aminogruppe einwirken. Man erhält hiernach die Acidylderivv. in reinerer u. höherer Ausbeute als beim Acidylieren mit molekularen Mengen bei 180°; das überschüssige Acidylierungsmittel kann wiedergewonnen werden. Man erwärmt 1-Aminoanthrachinon in Chlorbenzol mit 5 Moll. Benzoylchlorid auf dem Wasserbade, nach dem Abkühlen wird filtriert u. mit geringen Mengen Chlorbenzol gewaschen, das 1-Benzoylaminoanthrachinon aus 1-Amino-5-chloranthrachinon u. 5 Moll. Benzoylchlorid in Chlorbenzol oder Nitrobenzol. In ähnlicher Weise benzoyliert man 4,4'-Diamino-1,1'-dianthrimid, Leuko-1,4-diaminoanthrachinon, 1,5-Diaminoanthrachinon. (E. P. 324 311 vom 16/7. 1928, ausg. 20/2. 1930.)

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Herstellung eines Farbstoffzwischenproduktes (1-Methyl-2,3-naphthoxythiophen) durch Einw. von Kondensationsmitteln auf 1-Methyl-2-naphthylthioglykolsäurehalogenide. — 23,2 Teile 1-Methyl2-naphthylthioglykolsäure (erhalten durch Umsetzung einer Diazolsg. von 1-Methyl2-naphthylaminhydrochlorid mit K-Xanthogenat bei schwach alkal. Rk., Ausäthern,
Kochen des Ä.-Rückstandes mit alkoh. KOH u. Umsetzung mit Monochloressigsäure;
farbloses Pulver, aus Bzl. F. 117,5°) werden in 60 Teilen Dichlorbzl. mit 13,8 Teilen

PCl<sub>3</sub> erhitzt. Zu der vom Phosphorschlamm abgegossenen Lsg. des Säurechlorids werden bei 40—50° langsam unter Rühren 16 Teile AlCl<sub>3</sub> gegeben. Nach Beendigung der Rk. wird auf Eis gegossen, mit Dampf abgeblasen, der Rückstand mit W. auf 90° erwärmt u. nach Zusatz von Soda bis zur schwach alkal. Rk. filtriert. Das so erhaltene 1-Methyl-2,3-naphthoxythiophen ist ein grüngelbes Pulver, ll. in Aceton u. Chlorbzl., wl. in Eg. u. A. (Schwz. P. 134 093 vom 17/11. 1927, ausg. 16/9. 1929.) HOPPE.

wl. in Eg. u. A. (Schwz. P. 134 093 vom 17/11. 1927, ausg. 16/9. 1929.) Hoppe.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Darstellung von Farbstoffzwischenprodukten der Benzanthronreihe. Dibrom-Bz-1-benzanthronylsulfid vom
F. 360°, erhältlich durch Umsetzung von Brom-Bz-1-brombenzanthron vom F. 255 bis
257° mit Na-Polysulfid, wird mit Phenol, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. etwas Cu-Pulver auf 160—170°
erhitzt. Das durch verd. NaOH von Phenol befreite Rk.-Prod., ein Diphenoxy-Bz-1Bz-1'-benzanthronylsulfid ist ein gelbbraunes Pulver, l. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit grüner
Farbe. In gleicher Weise wird mit p-Thiokresol ein Bz-1-Bz-1'-Benzanthronylsulfiddithiokresyläther von ähnlichen Eigg. erhalten. — Brom-Bz-1-benzanthronyl-p-kresylthioäther, dargestellt durch Umsetzung von Dibrombenzanthron vom F. 257° mit p-Thiokresol wird mit α-Aminoanthrachinon, Na-Acetat, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Cu-Pulver u. CuCl in Nitrobzl. 12 Stdn. zum Sieden erhitzt. Der α-Anthrachinonylamino-Bz-1-benzanthronylp-kresylthioäther wird nach Erkalten abgesaugt u. mit A. u. W. gewaschen. Braunviolettes krystallin. Pulver, l. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit grüner Farbe, F. ca. 330°. (Schwz. PP.
134 830 u. 134 831 vom 1/8. 1927, ausg. 16/10. 1929. D. Priorr. 2/8. 1926. Schwz. P.
135 383 vom 1/8. 1927, ausg. 16/11. 1929. D. Prior. 2/8. 1926. Zus. zu Schwz. P.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Herstellung von Azofarbstoffen. Man vereinigt die Diazoverbb. von Aminosulfosalicylsäuren mit Monooxybenzolen mit höchstens noch einem weiteren Kern, die keine freie Carboxylgruppe u. unsubstituierte Aminogruppe enthalten, u. die in p-Stellung zur Hydroxylgruppe substituiert sind, wie p-Kresol, Hydrochinonmonomethyläther, 2,4-Dimethylphenol, p-Oxydiphenylmethan, 4-Acetylaminophenol, p-Chlor-m-kresol. Sie liefern sehr lichtechte gleichmäßige Färbungen; durch Nachbehandeln mit Komplexverbb. liefernden Metallsalzen werden die Echtheitseigg. noch weiter verbessert. Die Diazoverb. der p-Aminosulfosalicylsäure (COOH: OH: NH<sub>2</sub>:SO<sub>3</sub>H = 1: 2: 5: 4) gibt mit p-Kresol einen Azofarbstoff, der Wolle gelb färbt, durch Nachbehandeln mit K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> werden die Färbungen wasch-, walk- u. lichtecht; ähnliche echte Färbungen erhält man beim Färben des Farbstoffes unter Zusatz eines Salzes des dreiwertigen Chroms. Einen ähnlichen Farbstoff erhält man mit 2,4-Dimethylphenol. Als Diazokomponente kann man auch o-Aminosulfosalicylsäure (COOH: OH: NH<sub>2</sub>: SO<sub>3</sub>H = 1: 2: 3: 4) verwenden. (E. P. 325 485 vom 12/11. 1928, ausg. 20/3. 1930.)

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., In Wasser unlösliche Azofarbstoffe. Man vereinigt diazotiertes 2,3,4-Trichloranilin in Substanz oder auf der Faser mit einem Diacetoacetyldiaminodiaryl. Man erhält sehr lichtechte, gelbe Färbungen, die Farbstoffe dienen auch zur Herst. von Farblacken. — Man vereinigt diazotiertes 2,3,4-Trichloranilin mit Diacetoacetyl-o-tolidin, der Farbstoff liefert einen klaren, gelben, lichtechten Farblack. Der Farbstoff kann auch auf der Faser hergestellt werden. (E. P. 323 937 vom 23/1. 1929, ausg. 6/2. 1930.)

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Herstellung von Küpenfarbstoffen der Pyranthronreihe. Man läßt Br oder Br entwickelnde Stoffe in wss. Suspension in An- oder Abwesenheit von Katalysatoren auf Pyranthron einwirken. Man erhält Küpenfarbstoffe, die Baumwolle sehr echt rotorange färben. Man behandelt eine wss. Paste von Pyranthron bei 60—65° mit Br2, man erhält einen Farbstoff, der nach dem fraktionierten Krystallisieren hauptsächlich aus Dibrompyranthron besteht, es färbt Baumwolle aus der Küpe kräftig rotorange. Man vermischt Pyranthron als wss. Paste mit Br2 u. erwärmt auf 60°, vom Beginn des Erwärmens läßt man NaOH zufließen, so daß das Rk.-Gemisch stets neutral ist u. gegen Ende der Rk. alkal. wird. Man erhält ein nach dem Krystallisieren aus Nitrobenzol einheitliches Dibrompyranthron, wahrscheinlich Bz.Bz'-Dibrompyranthron, lange rotorange Nadeln, das mit AgO u. das entsprechende Dioxypyranthron gibt. (E. P. 320 268 vom 19/11. 1928, ausg. 31/10. 1929.)

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Herstellung von Azinfarbstoffen. Man substituiert die 8-Stellung des Naphthalinrings von Naphthophenazinsulfonsäuren durch eine Hydroxyl-, Amino- oder Acidylaminogruppe, die Farbstoffe liefern auf Wolle lichtechte klare gelbe Färbungen. Beim Behandeln von Naphtho-

phenazin-4- oder -5-sulfonsäure, die in 7-Stellung durch die Amino- oder Acidylaminogruppe substituiert sind, mit einer Mineralsäure unter Druck oder konz.  $\mathrm{H_2SO_4}$  bei erhöhter Temp. wird die Sulfogruppe abgespalten. Man kann hiernach 8-Amino-1,2-naphthophenazin herstellen, das Acetatkunstseide aus dem Seifenbade lebhaft orange färbt. Beim Erwärmen von 1,2-Naphthophenazin-3,8-disulfonsäure, erhältlich aus 1,2-Naphthochinon-3,8-disulfonsäure u. 1,2-Diaminobenzol, mit KOH erhält man das K-Salz der 8-Oxy-1,2-naphthophenazin-3-sulfosäure, die hieraus erhältliche Säure färbt Wolle in gleichmäßigen, lichtechten gelben Tönen an. Beim Kondensieren des K-Salzes der 8-Acetylamino-1,2-naphthochinon-5-sulfonsäure, erhältlich durch Red. der Nitrosoverb. der 8-Acetylamino-1-oxynaphthalin-5-sulfonsäure zu 8-Acetylamino-2-amino-1-oxynaphthalin-5-sulfonsäure u. darauffolgende Oxydation mit 1,2-Diaminobenzol erhält man die 8-Acetylamino-1,2-naphthophenazin-5-sulfonsäure, Na-Salz, gelbe Nadeln, l. in W. mit grüngelber Farbe; auf Wolle erhält man lichtechte grünstichiggelbe Färbungen. Durch Behandeln mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erhält man hieraus die 8-Amino-1,2-naphthophenazin-5-sulfosäure, blaue Nadeln, wl. in W., die Wolle orangerot färbt. Durch Behandeln von 8-Amino-1,2-naphthophenazin-5-sulfosäure mit Benzoylchlorid u. Soda erhält man 8-Benzoylamino-1,2-naphthophenazin-5-sulfonsäure, gelbe Nadeln, die Wolle rötlichgelb färbt. Die entsprechende 2-Chlorbenzoylverb. färbt orange, die 4-Nitrobenzoylverb. grünstichiggelb, die 3-Nitrobenzoylverb. gelb. Durch Kondensation von 8-Acetylamino-1,2-naphthochinon-5-sulfonsäure mit 1,2-Diamino-benzol-4-sulfonsäure erhält man ein Gemisch von 8-Acetylamino-1,2-naphthophenazin-4'5- u. 5',5-disulfonsäure, das Wolle gelb färbt. Durch Verseifen erhält man 8-Amino-1,2-naphthophenazindisulfonsäure, die durch Säurechloride in die 8-Aroylaminoazindisulfonsäuren übergeführt werden kann; mit 4-Nitrobenzoylchlorid erhält man einen Wolle gelb färbenden Farbstoff. Durch Kondensation von 1,2-Diaminobenzol mit 8-Acetylamino-1,2-naphthochinon-4-sulfonsäure, erhältlich aus der 8-Acetylamino-1-oxynaphthalin-4-sulfonsäure, entsteht 8-Acetylamino-1,2-naphthophenazin-4-sulfonsäure, die Wolle gelb färbt; durch Verseifen entsteht hieraus 8-Aminonaphthophenazin-4-sulfosäure. Durch Behandeln von 8-Amino-1,2-naphthophenazin-5-sulfonsäure mit H2SO4 von 550 Be. erhält man 8-Aminonaphthophenazin, ziegelrote bronzeglänzende Nadeln, l. in A., Bzl., Xylol, Nitrobzl., Essigester, F. 215—216° (unkorr.). Die gleiche Verb. erhält man aus 8-Acetylamino-1,2-naphthophenazin-5-sulfosäure, 8-Amino- oder 8-Acetylamino-1,2-naphthophenazin-4-sulfosäure durch Behandeln mit H2SO4, HCl. Durch Benzoylieren von 8-Aminonaphthophenazin entsteht 8-Benzoylamino-I,2-naphthophenazin, grünlichgelbe Krystalle, F. 218—219°, wl. in A.; in einem Gemisch von Stearin u. Ceresin ist es inste wärme mit grünstichiggelber Farbe l., Acetylverb., F. 233—234° (unkorr.), p-Nitrobenzoylverb., F. 305—307° (unkorr.), es kann als Pigment verwendet werden. (F. P. 668 078 vom 28/1. 1929, ausg. 28/10. 1929. D. Prior. 7/2. 1928 u. 24/8. 1928.) Franz. I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Herstellung von Schwefelfarbstoffen. Man erhitzt Helogendingshthylandioxyde mit Schwafel mit oder ohre

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Herstellung von Schwefelfarbstoffen. Man erhitzt Halogendinaphthylendioxyde mit Schwefel mit oder ohne Zusatz von Verdünnungsmitteln oder mit Polysulfiden. Die Farbstoffe liefern echte gelbbraune, rotbraune bis schwarzbraune Färbungen. Als Ausgangsstoffe verwendet man Di-, Tri-, Tetra-, Penta-, Hexa- u. Dekachlor- u. Tetrabromdinaphthylendioxyd. (E. P. 325 519 vom 20/11. 1928, ausg. 20/3. 1930. Zus. zu E. P. 315 910; C. 1929. II. 3598.)

FRANZ.

N. V. Teerbedrijf Uithoorn, Uithoorn, Holland, Herstellung einer Farbe unter Verwendung von Teerölen auf Carbolineumgrundlage unter Zusatz von Stoffen, die bei der Säurebehandlung von Rohbzl. anfallen, wie Benzolrückstände, u. synthet. Mineralfarben. — 40 bis 50 kg schwere Teeröle werden mit 40 bis 50 kg Benzolrückständen gemischt u. 8 bis 12 kg Erdfarbe zugesetzt. Dadurch, daß die Benzolrückstände ca. 30% harzartige Prodd. enthalten, wird ein weiterer Harzzusatz erspart. (Holl. P. 21 102 vom 11/2. 1927, ausg. 15/1. 1930.)

M. F. MÜLLER.

Walter William Badger, Australien, Herstellung einer Ölfarbe aus 112 Pfd. ZnO-Pulver in Leinöl aufgeschwemmt, 56 Pfd. Portlandzement, 2 Gallonen Firnis, 2 Gallonen rohem Leinöl, 1,5 Gallonen Kerosinöl. An Stelle von Leinöl kann auch ganz oder teilweise Sojabohnenöl benutzt werden. (Aust. P. 16 999/1928 vom 26/11. 1928, ausg. 24/9. 1929.)

M. F. MÜLLER.

James Durward, Australien, Herstellung von wasserdichten Anstrichen unter Verwendung von kautschukhaltigen Ölen, die durch Erhitzen von Leinöl oder Bitumen mit Kautschuk auf 400° F. erhalten werden, evtl. unter Zusatz von Pb-Weiß, Pb-Oxyden etc. (Aust. P. 18 712/1929 vom 4/3. 1929, ausg. 15/10. 1929.) M. F. MÜLLER,

XII. 2.

### XI. Harze: Lacke: Firnis.

Wm. Howlett Gardner und Willet F. Whitmore, Natur und Konstitution von Schellack. Potentiometrische Titrationen in 95% igem Äthylalkohol. (I. vgl. C. 1929 I. 2474.) II. Verschiedene Schellackmuster wurden auf Säure in 95% ig. Äthylalkohol nach einer potentiometr. Methode titriert. Vergleich zwischen dem relativen Säuregeh, von Schellack in genanntem Lösungsm. u. einigen gewöhnlichen sprit. Säuren u. l. Harzen. Es wird gezeigt, daß die Gesamtsäure der verschiedenen Lsgg. mit größter Genauigkeit bestimmt werden kann. Schellack gibt Lsgg., deren Säuregeh. vergleichbar ist mit dem schwacher organ. Säuren, u. er ist nur wenig höher als der der anderen spritl. Harze. Die Methode wird zum Studium ähnlicher Probleme empfohlen. Mit graph. Darstst. (Ind. engin. Chem. Analytical Edition 1. 205—08. 15/10. 1929.

Brooklyn [N. Y.], Polytechn. Inst.)

S. N. Uschakow und A. W. Kon, Über die Kondensation von Benzylchlorid unter der Einwirkung von Metallhalogeniden. Die Kondensation von Benzyl- u. Xylylchlorid in Ggw. von FeCl<sub>3</sub>, ZnCl<sub>2</sub> u. AlCl<sub>3</sub> u. von Metallen (Fe, Zn, Al) führt zur Bldg. von lichtbeständigen Harzen vom F. 70-100°. Die Harze sind l. in Bzl. u. fetten Ölen, entsprechen der Zus. n C7H8, u. enthalten nur geringe Cl-Mengen. Die Harze sind für die Fabrikation der Öllacke geeignet. Bei Einw. von Benzylehlorid auf Naphthalin (vgl. D. R. P. 416 904) findet keine Kondensation statt. (Journ. angew. Chem. [russ.: Shurnal prikladnoi Chimii] 3. 69—79. 1930. Leningrad.) SCHÖNFELD.

Otto Merz, Über Nitrocelluloselacke. Vf. bespricht kurz die verschiedenen Verwendungsgebiete der Nitrocelluloselacke. (Nitrocellulose 1. 8. März 1930.) BRAUNS.

E. H. Beutel, Verarbeitung von Fischsilber in der Lackindustrie. I. Fischschuppensilber wird hauptsächlich in der Perlenfabrikation verwendet. Die Verff. für Reinheit, Feuer u. Unveränderlichkeit. Art der Fischsilberpaste u. Tauchlacke. Der Einfluß der Kollodiumwolle u. die Lösungsmm. II. Spritz- u. Streichlacke. Der schwankende Fettgeh. der Fischschuppen. Fischsilber-Lederlacke. Die Patentverff.-Verss. Der Silberspiegel. III. Dünnfl. Fischsilberpaste, Glanz u. Krystallgeh. Die Verunreinigungen. (Farbe u. Lack 1930. 183. 199. 211. 30/4. Zittau.)

Élisée Charles Duhamel und Compagnie Générale des Industries Textiles, Frankreich, Herstellung von Harzmassen aus Wachsalkoholen oder Wachsestern, Alkoholen, Wollfettestern durch Erhitzen mit künstlichen Harzen oder Kolophonium oder Harzestern oder Resinaten in An- oder Abwesenheit von Katalysatoren evtl. im Vakuum oder in Ggw. eines indifferenten Gases auf 200°. — 88 Teile Kolophonium u. 12 Teile Cholesterin oder Lanolin werden auf 200° erhitzt. Dabei wird ein Harzenbergen ein Harzenbergen und 200° erhitzt. ester gewonnen. — 85 Teile Kolophonium, 10 Teile Glycerin u. 5 Teile Lanolin liefern auf 200° erhitzt Harzsäure-Glycerin-Cholesterinester. — Als Katalysator dient z. B. CaO oder ein anderes Metalloxyd. (F. P. 673 310 vom 26/7. 1928, ausg. 14/1. M. F. MÜLLER. 1930.)

Hercules Powder Co., Wilmington, Delaware, übert. von: Lee T. Smith, Kenvil, New Jersey, Gewinnung von α-Terpineol aus Terpentinöl durch fraktionierte Dest., wobei eine Fraktion vom Kp. 205 bis 220°, besser noch 214 bis 220°, herausgeschnitten wird, u. zwar durch Ausfrieren unter Anwendung von Tempp. von 0 bis -300, insbesondere —15°. Das feste α-Terpineol wird schließlich abgeschleudert. (A. P. 1743 403 vom 11/8. 1927, ausg. 14/1. 1930.) M. F. MÜLLER.

E. I. du Pont de Nemours & Co., V. St. A., Herstellung eines Kunstharzes durch Veresterung eines mehrwertigen Alkohols, z. B. Glycerin, mit einer mehrbas. Säure, z. B. Phthalsäureanhydrid, u. β-Eläostearinsäure in An- oder Abwesenheit einer Harzz. B. Fhohatsatheamyddd, d. β-Elaostearinsathe in Fall-Oder Falwesteinfeit einer Hallsteiner, z. B. fl. Kongoharz. — Z. B. werden 11,39 Teile Glycerin, 16,21% Phihalsäure-anhydrid, 47,69 Teile fl. Kongoharz u. 24,71 Teile β-Elāostearinsāure innerhalb 45 Min. auf 180° erhitzt, nach ½ Stde. dann innerhalb 30 Min. auf 250° erhitzt u. 20 Min. dabei gehalten. Die M. wird noch h. in hochsd. Naphtha gegossen. Evtl. wird noch ein Kobaltsiccativ zugesetzt u. dabei ein Lack erhalten. (F. P. 678 539 vom 17/7. 1929, ausg. 25/3. 1930.) M. F. MÜLLER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Herstellung von harzartigen Produkten durch Erhitzen von Ätherdicarbonsäuren u. Thioätherdicarbsonsäuren sowie 

Alkohole, in denen wenigstens noch eine freie OH-Gruppe vorhanden ist, evtl. in Ggw. von wasserbindenden Mitteln. — 180 Teile Leinölsäuremonoglycerinester u. 55 Teile Diglykolsäureanhydrid werden 8 Stdn. auf 120—125° u. dann weitere 8 Stdn. auf 150 bis 160° erhitzt. Es bildet sich eine spröde, feste M., die leicht in organ. Lösungsmm. l. ist. — 180 Teile Leinölsäuremonoglycerinester u. 55 Teile Diglykolsäureanhydrid worden in Ggw. von 0,5 Teilen Na-Acetat 4 Stdn. auf 120—125° u. dann weitere 4 Stdn. auf 145—155° erhitzt. Das Prod. ist gleichfalls hart u. spröde. (F. P. 677 428 vom 26/6. 1929, ausg. 7/3. 1930. D. Prior. 8/6. 1929.)

M. F. MÜLLER.

vom 26/6. 1929, ausg. 7/3. 1930. D. Prior. 8/6. 1929.) M. F. MÜLLER.

Michel Melamid, Deutschland, Harzartige Kondensationsprodukte aus Harnstoff
u. Aceton u. Nachkondensation mit Formaldehyd, evtl. ist das Ausgangskondensationsprod. unter Zusatz von Phenol hergestellt worden. — 100 kg eines Kondensationsprod. aus Aceton u. Harnstoff werden mit 200 kg Formaldehyd in Ggw. von wenig Alkali
3 Stdn. auf 50—60° auf dem W.-Bade erhitzt. Die wasserfreie Schicht des Rk.-Prod. wird im Vakuum getrocknet u. zu Ende kondensiert. — 100 kg des Einwirkungsprod. von Aceton u. Phenol werden mit 100 kg Harnstoff, 300 kg Formaldehyd u. 3 kg 20°/gig. Natronlauge auf 50—60° 24 Stdn. lang erhitzt. — Ein Gemisch von 100 kg Phenol, 50 kg Harnstoff, 30 kg Aceton u. 10 kg HCl wird 16 Stdn. auf 80° erhitzt u. nachber wird noch 2 Stdn. lang wasserfreie Salzsäure durchgeleitet. Das Prod. wird in W. gegossen u. ein festes Prod. dabei gewonnen, das mit Formaldehyd nachbehandelt wird.

(F. P. 678 282 vom 11/7, 1929, ausg. 20/3, 1930.)

(F. P. 678 282 vom 11/7. 1929, ausg. 20/3. 1930.)

M. F. MÜLLER.
Bakelite Corp., New York, übert. von: Frazier Groff, Bloomfield, und George W. Miller, Chicago, Herstellung von Phenolharzen. Ein Novolak wird mit Furfurol u. einem bas. Mittel einige Zeit erhitzt, ohne daß dabei ein Übergang in das Resol stattfindet. — Z. B. werden 200 Teile eines nicht härtbaren Phenol- oder Kresolformaldehydharzes bei 140—150° geschmolzen. Dann gibt man 6 Teile Stearinsäure u. 16 Teile Ca(OH)<sub>2</sub> zu, erhitzt 15—30 Min. weiter, rührt 30 Teile Furfurol ein u. setzt das Erhitzen noch 5—30 Min. fort. An Stelle von Ca(OH)<sub>2</sub> können z. B. Mg(OH)<sub>2</sub>, NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, KOH oder K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> verwendet werden. — Das Harz ist nach dem Erkalten spröde u. kann leicht gepulvert werden. Es läßt sich nach Zusatz von 5—12°/<sub>0</sub> eines methylenhaltigen Härtungsmittels (Hexamethylentetramin oder Paraformaldehyd) härten, wobei Füllstoffe zugesetzt werden können. Zweckmäßig wird ein kleiner Teil des Härtungsmittels bereits während der Behandlung mit Furfurol zugegeben. Auch empfiehlt es sich, dem Novolak noch andere Harze, z. B. ein Phenolacetaldehydharz oder ein natürliches Harz (Kolophonium), oder Härtungsverzögerer oder Plastifizierungsmittel einzuverleiben. (A. P. 1 720 895 vom 25/6. 1927, ausg. 16/7. 1929. E. P. 326 545 vom 15/12. 1928, ausg. 10/4. 1930. F. P. 671 273 vom 11/3. 1929, ausg. 11/12. 1929.)

Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, Paris, Nicolas Benoit Grillet, Neuilly-sur-Seine, und Emile Clément Cottet, Lyons, Herstellung von Kondensationsprodukten aus mehrwertigen Phenolen und Formaldehyd. Kondensationsprodd. aus mehrwertigen Phenolen u. CH<sub>2</sub>O werden im Vakuum unterhalb 40° entwässert. Ist die Kondensation in Ggw. von Füllstoffen erfolgt, so kann die Temp. bei der Dest. bis 50° gesteigert werden. Man kann auch so verfahren, daß man aus der fl. Rk.-M. das Kondensationsprod. mit W. oder Salzlsgg. aussalzt u. dann trocknet. — Z. B. mischt man 1 Teil Resorcin u. 1,5 Teile 30°/<sub>0</sub>ig. CH<sub>2</sub>O u. dampft in einem Vakuum von 20 mm bis 35° ein oder man löst 2 Teile Resorcin in 3,3 Teilen 30°/<sub>0</sub>ig. CH<sub>2</sub>O, erwärmt 1 Stde. auf 68°, kühlt auf 25° ab, fällt mit dem doppelten Vol. gesätt. NaCl-Lsg. aus u. trocknet bei 30° in einem trocknen Luftstrom. — Die Harze sind um so besser haltbar, bei je niedrigerer Temp. sie entwässert sind. Sie eignen sich zur Herst. von Lacken oder Preßmischungen. Sie härten in der Presse bei 120—130° u. einem Druck von 150 bis 200 kg/cm² innerhalb von 10 Sek. (E. P. 321 697 vom 17/5. 1928, ausg. 12/12. 1929. F. P. 671 702 vom 19/3. 1929, ausg. 18/12. 1929. E. Priorr. 17/5. u. 16/6. 1928.)

Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, Paris, und Ernest Francis Ehrhardt, London, Herstellung von Phenolformaldehydkondensationsprodukten. Kondensationsprodd. aus CH<sub>2</sub>O u. einem Gemisch von ein- u. mehrwertigen Phenolen werden nach dem Verf. des E. P. 321 697 (vorst. Ref.) entwässert. — Z. B. werden 80 Teile Phenol, 20 Teile Resorcin u. 166 Teile 30%, ig. CH<sub>2</sub>O gemischt. Dann wird in einem Vakuum von 20 mm bis zu 40% eingedampft. Man kann auch Katalysatoren benutzen. Z. B. mischt man 90 Teile Phenol, 10 Teile Resorcin, 170 Teile 30%, ig. CH<sub>2</sub>O u. 2 Teile 20%, ig. NH<sub>3</sub>, erhitzt 20 Min. auf 58—60%, gibt 120 Teile gesätt. NaCl-

Lsg. zu u. kühlt auf 20° ab. Das *Harz* wird nach dem Waschen mit 200 Teilen Holzmehl gemischt u. im Vakuum bei 35° getrocknet. — Die Härtezeit in der Presse beträgt für die so hergestellten Harze 3/5 derjenigen von gewöhnlichen Resolen. (E. P. 325 861 vom 3/9. 1928, ausg. 27/3. 1930. Zus. zu E. P. 321697; vorst. Ref.)

Fritz Schmidt, Deutschland, Härtung von Phenolaldehydharzen. Ein Resol wird mit einer Säure unter ständig sich erneuernder Berührung u. gründlichem Wärmeaustausch aller Teilchen behandelt, bis die M. nicht mehr klebrig ist. Dann wird unter Druck u. Hitze gehärtet. — Z. B. werden 50 kg Phenol u. 100 kg 30% ig. CH<sub>2</sub>O mit Hilfe von 2 kg NaOH in der üblichen Weise kondensiert. Man neutralisiert mit HCl, dampft ein, gibt 2% dag 70% oder Oxalsäure zu u. verarbeitet die Mischung 5—6 Stdn. in einer Knetmaschine bei 40—50%. Es empfiehlt sich, während des Verknetens 10% Propionsäuremonoglycerinester zuzusetzen. An dessen Stelle können auch andere Mittel treten, die plastifizierend, aufhellend u. härtungsverzögernd wirken, z. B. Glykol, Glycerin, Sorbit, deren Ester (gegebenenfalls im Gemisch mit A.), Diacetin, Athylurethan oder Acetanilid. — Die so erhaltenen Harze können auf dem Kalander gefärbt werden u. lassen sich h. verpressen. (F. P. 664 455 vom 22/11. 1928, ausg. 3/9. 1929. D. Prirr. 23/1. u. 3/8. 1928.)

H. Plauson, Hamburg, Herstellung von Farben oder Lacken durch Auflösen von Kautschuk, Balata etc. in einem gesätt., flüchtigen organ. Lösungsm., durch Vulkanisation unter Druck bei 125°, Erhitzen unter hohem Druck auf 180° u. durch Suspendieren eines Pigments in der Kautschukdispersion. Als Lösungsmm. dienen z. B. chlorierte KW-stoffe, Bzn. Um die Streichfähigkeit zu erhöhen, werden organ. Säureanhydride, wie Essig- oder Phthalsäureanhydrid, zugesetzt. — Z. B. wird Kautschuk in Bzn. gel. u. dann Schwefel zugesetzt. Es wird 3 bis 4 Stdn. bei 125° unter Druck von 5 bis 10 at vulkanisiert, worauf die M. kurze Zeit auf 180° bei 40 at erhitzt wird. Nach dem Abkühlen wird der freie Schwefel durch Abschleudern entfernt u. die M. in einen kolloidalen Zustand gebracht. Dann wird ein Farbstoff, z. B. Scheeles Grün etc. zugesetzt. (E. P. 326 216 vom 6/9. 1928, ausg. 3/4. 1930.)

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Herstellung von gefärbten Celluloselacken durch Lösen von gefärbten Cellulosederivv. in Glykolmonoalkyläthern oder -estern oder in Glykoldialkyläthern oder in Derivv. derselben. Als Verdünnungsmittel dienen aromat. KW-stoffe oder deren Halogenderivv., sowie aliphat. oder hydroaromat. Alkohole oder Gemische derselben. Als Zusatz dienen natürliche oder künstliche Harze, Weichmachungsmittel, Campher etc. — 50 Teile Nitrocellulose werden nach Zusatz von 15 Teilen Trikresylphosphat u. 6,5 Teilen eines Farbstoffes 10 bis 20-mal durch Walzen geleitet. Das Prod. wird mit 5 Teilen eines Harzes in einem Gemisch von 25 Teilen Glykolmonoäthyläther u. 100 Teilen absol. A. gel. (E. P. 294 158 vom 19/4. 1927, ausg. 16/8. 1928.)

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Lösungsmittel für Celluloseesterlacke, bestehend aus den aliphat. Derivv. des 1,4-Dioxans. — Z. B. löst man
100 Teile Nitrocellulose in 600 Teilen eines Gemisches von Dimethyl- u. Diäthyldioxan,
50 Teilen Butanol u. 250 Teilen A., oder man löst 10 Teile benzollösiches Celluloseacetat in 10 Teilen Dimethyl- oder Diäthyldioxan oder eines Gemisches derselben,
70 Teilen Bzl., 50 Teilen Toluol u. 10 Teilen Weingeist. (F. P. 669 336 vom 8/2. 1929,
ausg. 14/11. 1929. D. Prior. 11/2. 1928.)

Studebaker Corp., Detroit, Michigan, übert. von: Earl C. Fries, South Bend, Indiana, Lackentfernungsmittel, bestehend aus 10 Teilen Dichloressigsäure, 25 Teilen A. u. 65 Teilen Dichlorbenzol oder aus 5 Teilen Monochloressigsäure, 25 Teilen A. u. 70 Teilen Dichlorbenzol. (A. P. 1742347 vom 23/2. 1926, ausg. 7/1. 1930.) M. F. Mü.

## XII. Kautschuk; Guttapercha; Balata.

J. Heuvelmans, Der Kautschuk und seine Herstellung. Kurze Darstellung. (Bull. trimestr. Assoc. anciens Élèves École Supérieure Brasserie Univ. Louvain 30. 35—40. März 1930.)

KOLBACH.

E. A. Hauser, Über Kautschukstruktur. (Kautschuk 6. 80—83. April 1930.) Fro. H. Fikentscher und H. Mark, Über ein Spiralmodell des Kautschuks. Die Festigkeit der die einzelnen Isoprenreste, die Grundbaustoffe des Kautschuks, verknüpfenden C-C-Bindungen macht es unmöglich, diesen Baustein auch nur annähernd zu 100% präparativ aus dem Kautschuk herzustellen. Das von H. MARK u. K. H. MEYER (C. 1928. II. 2598) vorgeschlagene "Hauptvalenzkettenmodell" für den

Kautschuk erfährt nunmehr durch die Vff. eine Verfeinerung. Das Röntgendiagramm entscheidet zwischen der eis- u. trans-Stellung der in der C-Kette befindlichen CH<sub>2</sub>-Gruppen zugunsten der eis-Stellung, die in gedehntem Zustand der gestreckten Kettenform (I) u. im ungedehnten Zustand der Spiralform (H) entspricht. An Hand eines aus Kugeln zusammengesetzten "Spiralmodells" werden die am besten bekannten physikal. u. chem. Eigg. geprüft u. in Übereinstimmung damit gefunden. (Kautschuk 6. 2—6. Jan. 1930.)

R. Ditmar und O. Grünfeld, Neue Erkenntnisse über die Oberflächenvulkanisation im Quarzlicht. Es wurde die Einw. verschiedener Beschleuniger auf die Quarzlichtvulkanisation von Mischungen untersucht, die außer 100 Teilen Crepe, 3 Teilen S u. 30 Teilen Kreide noch 5 Teile verschiedener Vulkanfarben, event. neben 2 Teilen Beschleuniger enthielten. Die aus ihrer benzol. Lsg. gestrichenen Mischungen wurden in 8 cm Entfernung 8 Min. bestrahlt. Die Beschleuniger Vulkafor R u. VI erwiesen sich als geeignet. In den ohne Beschleuniger untersuchten Mischungen erwiesen sich mit Ausnahme von Vulkanosinviolett BB alle untersuchten Farben als geeignet. — Ferner wurde nachgewiesen, daß es sich bei dem Vorgang um eine echte S-Vulkanisation handelt, da Mischungen ohne S roh blieben. Da die Temp. während der Bestrahlung auf höchstens 90° stieg, so daß auch moderne Ultrabeschleuniger noch nicht wirken können, u. Bedecken mit Glas die Vulkanisation verhindert, so wird sie durch das kurzwellige Licht bewirkt. (Gummi-Ztg. 43. 2801—03. 1929. Graz, Kautschuklab.)

C. R. Halle, Kautschukfarben und -pigmente. Allgemeine Übersicht über Kautschukpigmente u. ihr Verh. in der Mischung. (Farbe u. Lack 1930. 170. 9/4. 1930.)

FROMANDI.

T. L. Garner, Neuere Untersuchungen über Ruβ. Zusammenfassende Studie über Ruβ u. sein Verh. in der Kautschukmischung unter besonderer Berücksichtigung der neuesten Forschungsergebnisse: Die Verstärkerwrkg. der Ruße als Funktion ihres Geh. an bei ca. 1000° flüchtiger Substanz, ihres Adsorptionsvermögens, ihres Sauerstoffgeh. usw. u. der Einfluß dieser Faktoren auf die Vulkanisationsgeschwindigkeit von Kautschukrußmischungen. (India Rubber Journ. 79. No. 17. 13—16. 26/4. 1930.)

Iwan Ostromislensky, Die Vulkanisation von Kautschuk mit Hilfe organischer Peroxyde oder von Ammoniumpersulfat. Organ. Peroxyde, wie Benzoylperoxyd, erzielen im Kautschuk auch bei Abwesenheit von Su. Metalloxyden Vulkanisationseffekte, die sich im Endprod. physikal. von den S-bzw. S2Cl2-Vulkanisaten nicht unterscheiden. Die Vulkanisation mit Peroxyden ermöglicht die Einhaltung niedriger Tempp. u. kurzer Heizzeiten u. läßt sich unter Umständen schon in 2 Min. bei 1190 durchführen. Die Vulkanisate, die unter der oxydierenden Wrkg. der Peroxyde allmählich in eine klebrige u. viscose M. übergehen, erfahren durch S einen weitgehenden Schutz vor sekundären oxydativen Einflüssen, wobei aber stets das Peroxyd die Rolle des Vulkanisationsmittels übernimmt, während Se, Te u. ihre Sulfide, Metalloxyde (PbO), Amine usw. beschleunigend wirken. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Nitrobenzolen u. Peroxyden stellen ausschließlich die Nitrokörper das vulkanisierende Agens dar, während Benzoylperoxyd sich passiv verhält. Die mittels Ammoniumpersulfat erzielten Vulkanisate sind porös u. daher nur von bedingtem Wert. (India Rubber World 81. No. 3, 55—57. 1/12. 1929.)

Rubber World 81. No. 3. 55—57. 1/12. 1929.)

C. L. Brittain, Karte für die Bestimmung äquivalenter Vulkanisationen. (Ind. engin. Chem. 21. 362—64. April 1930.)

FROMANDI.

Werner Esch, Zur Frage der Vulkanisation ohne Schwefel nach Ostromislensky. Vf. hält den Anilinzusatz Ostromislenskys in seinen Versuchsmischungen zur Erklärung der Vulkanisations- u. Alterungseigg. der unter Verwendung aromat. Nitrokörper u. Peroxyde an Stelle von S als Vulkanisationsagens hergestellten Prodd. für sehr wesentlich. Der hohe Preis für Trinitrobenzol untergräbt die Wirtschaftlichkeit des Verf., das auch in technolog. Hinsicht noch einer weitgehenden Vervollkommnung bedarf. (Kautschuk 6. 12—14. Jan. 1930.) Fromandi.

G. Kessel, Künstlicher Kautschuk. Abhandlung über die Herst. von Isopren nach dem Verf. der I. G. Farbenindustrie aus Acetylen, durch Polymerisation von Acetaldehyd zu Aldol, Red. zu 1,3-Butylenglykol, Dehydrierung zu Methyläthylketon u. Kondensation dieser Verb. mit Formaldehyd zu Methyl-2-keto-3-butanol, das zu 2-Methyl-1,3-butylenglykol reduziert u. durch Dehydrierung in Isopren übergeführt wird. Durch Polymerisation von Isopren entsteht der synthet. Kautschuk. (Chem.-Techn. Rdsch. 45. 135. 11/2. 1930. Berlin-Köpenick.)

W. A. Gibbons, Biegeprüfung für Reifenkarkaβmischungen. Um eine Rolle werden Probestreifen aus mehreren Lagen Kautschuk u. Gewebe in der Weise gelegt, daß beide Enden parallel stehen. Der Streifen wird nun durch Belasten der Rolle gespannt u. seine Enden werden so lange hin u. her bewegt, bis die einzelnen Lagen sich lösen. Die Außenseite der Probestreifen trägt eine dicke Lage von geschmolzenem Carnaubawachs. Wenn die Trennung der Lagen beginnt, steigt die Temp. sehr schnell an, bringt das Wachs zum Schmelzen u. weist darauf hin, daß die vollständige Trennung der Lagen mehr oder weniger unmittelbar folgt. Vergleichende Unterss. erfordern große Genauigkeit im Aufbau u. der Vulkanisation der Probestreifen. Die Kurvenbilder zeigen, daß mit Latex imprägniertes Gewebe eine hervorragende Stellung einnimmt. Die Resultate zeigen ein recht gleichmäßiges u. reproduzierbares Bild. Die Prüfung u. ihre zahlenmäßige Auswertung lassen zwar keine unmittelbare Übertragung auf die Kilometerleistung der Reifen zu, stellen aber doch ein brauchbares Hilfsmittel bei der Entw. der Mischung dar. (Ind. engin. Chem. Analytical Edition 2. 99—101. 15/1. 1930.)

A. E. Penfold, Warwickshire, Reinigen von Guttapercha und Balata. Man entfernt aus dem zerkleinerten Rohprod. durch Waschen mit k. W. den größeren Teil der Verunreinigungen, entfernt das Harz durch Behandeln mit einem k. Lösungsm., löst in einem w. Lösungsm., läßt die Verunreinigungen sich absetzen u. fällt das Reinprod. durch Abkühlen der Lsg. (E. P. 320 209 vom 11/9. 1928, ausg. 31/10. 1929.)

Dunlop Rubber Co., Ltd., London, übert. von: E. A. Murphy und D. F. Twiss, Birmingham, Konzentrieren von Kautschukmilch. Man erhält aus Kautschukmilch oder ähnlichen Dispersionen durch Zusatz nicht koagulierend wirkender hygroskop. Substanzen wie Polyalkoholen oder deren Derivv., z. B. Glycerin, Glykol, Diäthylenglykol oder Alkyläthern, wie Glykolmonoäthyläther u. Schutzkolloiden nach dem Entfernen des W. reversible Pasten mit ca. 3% W.-Geh. Geeignete, insbesondere wasserlösliche Kolloide sind Seifen wie Alkalioleate, Ricinoleate u. Piperidinoleat. Durch mechan. Behandeln, Hitze, koagulierende oder W. entziehende Mittel werden die Pasten irreversibel. Ihre Stabilität wird auch durch Zusatz von z. B. HCHO oder CaSO<sub>4</sub> verringert. Bei Zusatz von S u. Ultrabeschleuniger kann mit dem Auswaschen der Schutzkolloide die Vulkanisation verbunden werden. (E. P. 324 375 vom 26/7. 1928, ausg. 20/2. 1930.)

Dunlop Rubber Co. Ltd., London, Douglas Frank Twiss, Frank Theodore Purkis und Edward Arthur Murphy, Birmingham, Wärmeempfindlichmachen von konzentrierter Kautschukmilch durch Zusatz einer oder mehrerer Substanzen, die nicht koagulierend wirken, sich bei Temperaturerhöhung aber unter Bldg. saurer Koaguliermittel zersetzen. Man setzt zu Kautschukmilch Ammoniumpersulfat allein oder zusammen mit Trioxymethylen bzw. HCHO, CH<sub>3</sub>CHO, Paraformaldehyd, Paraldehyd oder einer anderen organ. Substanz, welche zu einer Säure oxydiert wird, oder auch zusammen mit (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Dithionaten oder Ammonsalzen ähnlich wirkender Schwefelsäuren. Ferner kann man (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder BaS<sub>2</sub>O<sub>3</sub> auch zusammen mit anderen oxydierend wirkenden Mitteln wie den neutralen Salzen von Persäuren oder H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> verwenden. Schließlich kann man (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. BaS<sub>2</sub>O<sub>3</sub> auch zusammen mit einem Salz wie Bleiacetat, das die Zers. des Thiosulfatradikals beschleunigt, verwenden. Man setzt zu Kautschukmilch mit  $10-40^{\circ}$ /<sub>0</sub> W.-Geh. je  $0,1^{\circ}$ /<sub>0</sub> Ammonpersulfat u.

Trioxymethylen. Beim Erhitzen auf 90° erfolgt in wenigen Minuten Koagulation.

(E. P. 324 104 vom 18/10. 1928, ausg. 13/2. 1930.)

Chemische Fabrik Kalk G. m. b. H., und Hermann Oehme, Köln-Kalk, Vulkanisieren von Kautschuk. (D. R. P. 497 477 Kl. 39b vom 22/6. 1926, ausg. 8/5. 1930. — C. 1927. II. 2240 [E. P. 272860].)

Goodyear Tire & Rubber Co., Ohio, übert. von: Lorin B. Sebrell, Ohio, Vulkanisationsbeschleuniger. Man verwendet die Kondensationsprodd. aus Acetaldol mit NH<sub>3</sub>, Äthylendiamin, Allyl-, Butyl-, Diäthyl-, Dibutylamin, Anilin, Methylanilin, p- u. o-Toluidin, 1,4-NH<sub>2</sub>-m-Xylol oder Benzylamin. Man kann diese Prodd. mit anderen Aldehyden, Aldelen oder Aminen weiter kondensieren. Zur besseren Dispergierung kann man sie mit Fettsäuren kombinieren. Die Alterung wird günstig beeinflußt. (A. P. 1754 865 vom 10/11. 1924, ausg. 15/4. 1930.)

1. G. Farbenindustrie Akt. Ges., Frankfurt a. M., Vulkanisation von Dielefin-

polymerisationsprodukten. Man vulkanisiert in Ggw. eines Beschleunigers unter Zusatz einer geringen Menge von Se oder Se u. Sz. B. im Verhältnis von ca. 1 Teil oder weniger Se auf 1 Teil S. Man vulkanisiert z. B. 100 Teile eines Butadienpolymerisationsprod., 1 Teil Aldol-α-naphthylamin, 7 Teile Stearinsäure, 70 Teile Ruß, 2 Teile ZnO, 0,75 Teile Se u. 1,5 Teile Piperidyldithiocarbaminsäure bei 3 Atm. 60-150 Min. u. erhält ein Vulkanisationsprod. mit vorzüglichem Plateaueffekt. (E. P. 324 489 vom 27/12. 1928, ausg. 20/2. 1930.)

Ohio Chemical & Manufacturing Co., übert. von: Meyer L. Axelrod, Ohio, Vulkanisierform. Zur Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit wird die Mischung, aus der die Form hergestellt wird, mit fein verteiltem Metall durchsetzt. (Can. P. 272 718 vom 29/7. 1926, ausg. 26/7. 1927.) PANKOW.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Synthetischer Kautschuk. Man polymerisiert Diolefine in Emulsion in Ggw. von H2O2 u. Caragheen-Moosextrakt, Gummiarabicum, Melasse oder Leinsamenmehlextrakt ev. zusammen mit Emulgierungsmitteln, Substanzen, welche die Oberflächenspannung verändern, wie Amyl-, Heptyloder Benzylalkohol, Elektrolyten u. Puffermischungen. Man polymerisiert Isopren in Emulsion mit Caragheen-Moosextrakt, isopropyl-3-naphthalinsulfonsaurem Na, Leim u. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 2 Tage bei 75°. (E. P. 320 960 vom 26/4. 1928, ausg. 21/11. 1929.) PANKOW.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Synthetischer Kautschuk. Man behandelt die aus wss. Emulsionen erhaltenen Diolefinpolymerisationsprodd. mit Substanzen, die reduzierend oder auf Oxydationsmittel wie H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zersetzend wirken; z. B. NaHSO<sub>3</sub>, Natriumhyposulfit, Rongalit, SnCl<sub>2</sub>, Hydroxylamin, Hydrazin oder deren Salze, Phenole, Naphthole, Metallsole oder -oxyde, Amine wie Anilin, Peroxydasen u. H<sub>2</sub> in Ggw. von Katalysatoren. Die Nachbehandlung kann auch in der Emulsion selbst erfolgen. Man löst Olein in Isopren, emulgiert mit einer wss. NH3- u. Leimlsg. bei  $p_H = 8.9$ , gibt  $H_2O_2$  zu u. polymerisiert 2 Tage bei 50°, dann gibt man eine wss. Lsg. von Natriumhyposulfit zu u. koaguliert. (E. P. 323 721 vom 3/10. 1928, ausg. 6/2. 1930.)

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Färben von Kautschuk und Polymerisationsprodukten von Butadien-KW-stoffen. Man behandelt die pulverförmigen Farbstoffe unter Anwendung stark wirkender Walzen u. dgl. mit plast. oder hochviscosen Stoffen, in denen sie nicht l. sind u. die dem Kautschuk ohne wesentliche Beeinträchtigung seiner Eigg. zugesetzt werden können, wie Rohkautschuk, Kautschukregeneraten, Polymerisationsprodd. von Butadien-KW-stoffen, Faktis, vegetabil., animal. oder mineral. Ölen u. Fetten oder daraus gewonnene plast. oder hochviscose Prodd., Glycerin, Kautschukweichmachungsmittel, ferner plast. oder hochviscose Alterungsschutzmittel u. Vulkanisationsbeschleuniger. Man mischt durch Anreiben auf dem Dreiwalzenstuhl 100 Gewichtsteile Chromgelb sehr innig mit 100 Gewichtsteilen eines Faktis von geeigneter Konsistenz. Das völlig homogene Gemisch läßt sich leicht in Kautschuk einwalzen. (F. P. 677 202 vom 22/6. 1929, ausg. 5/3. 1930. D. Prior. 24/9. 1928.) PANKOW.

### XIII. Ätherische Öle; Riechstoffe.

R. Sornet, Die Lactone in der Parfümerie. Vf. beschreibt Darst. u. Eigg. von Butyrolacton, Valerolacton, Heptalacton, Trimethylbutyrolacton, Nonalacton, Cumarin, Methyl- oder 6-Methylcumarin, Dekalacton, Undekalacton, Ambrettolid, Pentadekanolid, Hexadekanolid unter Berücksichtigung der wissenschaftlichen Literatur. (Rev. Parfumerie 9. 207—11. 255—59. 303—07. 351—53. Aug./Sept. 1929.)

G. Genin, Die transparenten Emulsionen ätherischer Öle. Es werden die zweckmäßige Bereitung stabiler Emulsionen u. die hierzu verwendeten Emulgatoren u. die techn. Hilfsmittel beschrieben. (Rev. Parfumerie 10. 15—18. Jan. 1930.) ELLMER.
—, Neroli-, Apfelsinen- und Petitgrainöle. Referat über Gewinnung u. Ausbeuten

—, Neroli-, Apfelsinen- und Petitgrainöle. Referat über Gewinnung u. Ausbeuten nach verschiedenen Verff., chem. Bestandteile u. die zur Herst. von künstlichen Ölen verwendeten Riechstoffe. (Perfumery essent. Oil Record 21. 130—34. 23/4. 1930.)

Adolfo Romeo di Giovanni, Ätherisches Öl von Andropogon citratus aus Sizilien. In der Nähe von Messina wurde aus Andropogon citratus in 0,26°/₀ig. Ausbeute ein grünbraunes Öl von folgenden Eigg. gewonnen: D.¹⁵ 0,8748; αρ²⁰ = +0° 24′; np²⁰ = 1,486; l. in 80°/₀ig. A. 1:09; SZ. 3,2; Estergeh. 4,65°/₀; Citralgeh. nach Romeo 71,56°/₀. Vf. befürwortet die Kultur von sizilian. Lemongras. (Riv. Ital. Essenze Profumi 12. 51. 15/3. 1930.)

N. Ssobjanin und S. Ssaakow, Untersuchung des ätherischen Öls verschiedener Fenchelsorten aus dem krasnodarschen Bezirk. Es wurden die Kennzahlen verschiedener Sorten Fenchelöle untersucht. (Oel-Fett-Ind. [russ.: Masloboino-Shirowoje Djelo] 1929. Nr. 6 (47). 34—36.)

SCHÖNFELD.

Floriane, Gebrauch und Miβbrauch der synthetischen Riechstoffe. Entfürbung der Riechstoffe. Die Verwendung synthet. Riechstoffe zu Ungunsten der Naturprodd. in Parfüms darf nicht übertrieben werden. Einer der Vorteile der französ. Parfüms liegt in der Bevorzugung natürlicher Prodd., ein besonderer Vorzug ist die starke Haftbarkeit. Die mitunter starke Färbung derselben kann durch Entfärbung abgeschwächt werden. Es wird eine Entfärbungsmethode mit akt. Kohle beschrieben. In der Seifenindustrie werden normalerweise nicht mehr wie 33% künstliche Riechstoffe zur Parfümierung verwendet. Das Beispiel des Vanillins zeigt, daß die Kunstprodd. die natürlichen Kulturen nicht ausschalten können. (Parfumerie mod. 23. 183—93. März 1930.)

—, Phenyläthyldimethylcarbinol, Dimethylbenzylcarbinol und andere tertiäre Alkohole, ihre Eigenschaften und ihre Anwendung in der Parfümerie. Referat u. Rezepte für Jasmin-, Flieder-, Rose-, Cyklamen- u. Phantasiekompositionen. (Riv. Ital. Essenze Profumi 12. 66—68. 15/3. 1930.)

Adelaide Labo, Önanthol und Derivate in der Parfümerie. Beschreibung der Gewinnung von Oenanthol aus Rieinusöl u. der aus demselben darstellbaren Riechstoffe: Heptylsäure u. deren Ester, Heptylalkohol, Kondensationsprodd. mit aromat. Aldehyden (Amyleinnamylaldehyd, α-Amylfurfuracrylaldehyd), Heptincarbonsäure u. Ester, Nonalacton. (Riv. Ital. Essenze Profumi 12. 58—61. 15/3. 1930.)

Iolanda Amoroso, Quantitative Bestimmung des Citrals in der Citronenessenz. Aufzählung der verschiedenen Methoden zur Best. des Citrals in der Citronenessenz u. Nachprüfung der drei heute üblichen Methoden, der in England gebräuchlichen nach WALTHER u. BENNETT, der von KLEBER (in Amerika angewendet) u. der in Italien gebräuchlichen von Romeo. Während die beiden letzteren gut übereinstimmende Resultate ergaben, weiden nach der engl. Methode bis zu 10% zu wenig gefunden. (Riv. Ital. Essenze Profumi 11. 282—86. Parfumerie mod. 23. 57—63. 15/11. 1929. Messina, Chem. Lab. des Provinzialwirtschaftsrats.)

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, Riechstoffmischung, dad. gek., daß sie Diisopropylbenzaldehyd enthält. (Schwz. P. 135 222 vom 20/2. 1928, ausg. 16/11. 1929. D. Prior. 16/7. 1927.)

ENGEROFF.

## XIV. Zucker; Kohlenhydrate; Stärke.

K. Schiebl, Verwendung von Kesselabgasen zum Trocknen von Rübenschnitzeln in Zuckerfabriken. (Arch. Wärmewirtsch. 11. 163—67. Mai 1930.) FRIESE.

K. Sandera, Methodik der Bestimmung des Verfärbungseffektes der Verdampfkörper. Die Arbeit beschäftigt sich mit dem Studium der Farbzunahme von Zuckersäften beim Verdampfen, u. sucht die Beziehungen zwischen den Safteigg., die durch die Zus. u. die Verarbeitung gegeben sind, u. dem Grade der Verfärbung zu ermitteln. Zur Best. des Gesamtverfärbungseffektes unterscheidet Vf. zwischen normaler u. prozentualer Verfärbung. Erstere hängt von der Verarbeitung ab, u. ist eine Zahl,

welche die Säfte charakterisiert, u. auch die Eigg. bzw. die Zus. des Saftes, die für die Verfärbung entscheidend ist, einbezieht, insoweit sie durch die Zus. der Rüben u. durch die ganze Verarbeitung zu Dünnsaft gegeben ist. Sie ist für die Best. des Verfärbungseffektes der Verdampfkörper unerläßlich, denn sie dient als Maß für die Beurteilung der Verfärbung: auch ermöglicht sie, die Gesamtverfärbung in den Effekt der Verdampfkörper u. den Effekt der Saftzus. zu scheiden. Die prozentuale Verfärbung beim Verdampfen hängt von der Zus. u. naturgemäß auch von der Färbung des ursprünglichen Saftes ab. Zur Berechnung des Farbzuwachses in Graden Stammer muß die Farbe des Dünnsaftes mit der prozentualen Verfärbung multipliziert werden. Geschwefelte Säfte haben oft eine geringere Farbe nach dem Verkochen (d. h. sie sind heller) als vorher. — Die Methode ermöglicht den Vergleich des Verfärbungseffektes techn. Verdampfstationen verschiedener Systeme (Verdampfung unter Druck u. im Vakuum) u. beruht auf dem Vergleich der Verfärbung in der Verdampfstation mit jener im gleichen Saft in einer standardisierten. Vf. ermittelt die Verläßlichkeit der Methode an Beispielen aus der Praxis, u. zeigt die Möglichkeit techn. Berechnungen auf Grund der Konstanten der n. Verfärbung u. des Verfärbungseffektes der Verdampfstation. (Ztschr. Zuckerind. cechoslovak. Republ. 54. 398-401. 2/5. 1930.) TAEGENER.

J. Bothy, Forschungen über die Verluste bei der Diffusion. Solche können eintreten bei Lagerung der Rüben, namentlich durch Einw. von Mikroorganismen u. Fermenten. In die Diffusion können Bakterien eingeschleppt werden durch die Rübe selbst, durch die Erdbestandteile, die an den Rüben haften u. durch das W. (Bull. Assoc. Chimistes Sucr. Dist. 47. 110—11. März 1930.)

Jaroslav Dědek, Scheidung der Rübensäfte. Einfluß der Basenmenge. Die Arbeit befaßt sich mit dem Studium der durch verschieden große Zusätze von Ca(OH)<sub>2</sub> bzw. NaOH verursachten Veränderungen der Eigg. des Diffusionssaftes, u. versucht ersichtlich zu machen, was aus dem Gesamteinfuß des Ätzkalkes bzw. der Natronlauge den Ca"- u. Na'-Ionen bzw. OH'-Ionen zuzuschreiben ist. Bestimmt wurden: Alkalität (Phenolphthalein u. Methylrot), Farbe des Filtrates,  $p_H$ -Werte, Oberflächenspannung, Gesamt-N, Sulfatasche ( $K_2SO_4 + Na_2SO_4$ ), Kalkgeh. u. elektr. Leitfähigkeit. — Im Moment der Ausscheidung ballt sich der voluminöse Nd. nur zusammen u. der Saft nimmt gleichzeitig hellgelbe Farbe an. Der Scheidungs-Nd. hat das kleinste Volumen beim pH der bestsaturierten 1. Saturationssäfte (pH = 9,33 bis 11,4). Durch Aufkochen verringert sich das Volumen des Nd.; die Menge desselben läßt sich aus der quantitativen Best. eines seiner Bestandteile (z. B. aus der Asche im Nd. vom abfiltrierten Saft) beurteilen. Die Scheidungsvorgänge spielen sich auf Kosten des zugesetzten Scheidungsmittels ab. Die Alkalität der geschiedenen Säfte ist praktisch direkt der zugesetzten Basenmenge proportional. Die in den Diffusionssäften enthaltenen Kaliumsalze verursachen wahrscheinlich, daß auch bei der Scheidung mit Kalk sich in erster Reihe das KOH geltend macht. Die gefundene Alkalitäten waren durchweg niedriger als die aus der zugesetzten Base u. der eigenen Acidität des Saftes berechneten Werte. Als Maß des Scheidungseffektes kann man die Größe dieser Alkalitätssenkung betrachten; je mehr die Alkalität sinkt, desto energischer wurde geschieden. Der Rückgang der Alkalität (nach dem Aufkochen) des geschiedenen Saftes zeigt die Gesamtmenge der zu den Neutralisations- u. Doppel-(Ionen)-Rkk. sowie auch zu den (molekularen) Scheidungsrkk. verbrauchten Basen an. Die Differenz zwischen der Alkalität des k. u. aufgekochten, geschiedenen Saftes kann als Maß des Alkalis angesehen werden, welches nur zu den molekularen Scheidungsrkk. verbraucht wurde. Weil der Hauptanteil des Nd. nach dem Aufkochen entsteht, läßt sich schließen, daß diese Alkalitätsdifferenz (vor u. nach dem Aufkochen) eher das Maß des entstandenen Nd. bildet, als der gesamte Rückgang an Alkali.

Der Scheidungseffekt kann direkt aus den Veränderungen des Gesamt-N studiert werden. Die N-Abnahme ist bei der Scheidung verhältnismäßig klein u. deshalb ist die indirekte Best. des Scheidungsoptimums aus der Zus. der Lsgg. nicht besonders genau. — Mit dem ersten Basenzusatz sinkt die Farbe bis zu einem charakteristischen Wert, nach welchem durch Basenüberschuß eine heftige Verdunklung folgt. Die lichtesten Säfte haben ein p<sub>H</sub> von 10,1—11,4. Die die Scheidung begleitende Farbveränderung ist bedeutend; wahrscheinlich ist ein großer Teil des Effektes nicht durch Ausfällung der Farbstoffe, sondern nur durch eine Änderung der Farbkraft der Lsgg. herbeigeführt. — Die natürliche Alkalität ist ein weiteres Kriterium zu Beurteilung der Scheidungswrkg. Man erzielt eine um so größere natürliche Alkalität, je voll-

kommener man die Anionen der Kalisalze in Form von unl. Calciumsalzen beseitigt. Die Oberflächenspannung sinkt nach den ersten Zusätzen des Scheidungsmittels schroff auf ein tiefes Minimum, um dann wieder anzusteigen. Sie wird überwiegend durch Veränderungen in der Lsg. bestimmt. Das Minimum stellte sich immer bei einem bestimmten p<sub>H</sub> (9,0—9,5) ein u. seine absol. Werte waren bei allen geschiedenen Säften fast gleich. Die elektrische Leitfähigkeit wird durch die infolge teilweiser Koagulation der lyophilen Kolloide frei gewordenen oberflächenaktiven Elektrolyte etwas erhöht; ebenso trägt die verringerte Dispersität kolloidaler Komplexe zu einer größeren Beweglichkeit der Ionen u. damit Leitfähigkeitserhöhung bei. Vf. faßt seine Ergebnisse dahin zusammen, daß in der I. Periode der Scheidung ein N-reicher u. relativ das geringste Quantum an zugesetztem Scheidungsmittel (Asche) enthaltender Nd. entsteht, dessen Entstehungsbedingungen scharf charakterisiet sind durch das Minimum der Oberflächenspannung, der Schaumbildungsfähigkeit u. durch das Ende der Unruheperiode der elektr. Leitfähigkeit. In der Praxis läßt er sich leicht durch die Schaumprobe finden; allgemein gültige Schlüsse können aus den Verss. noch nicht gezogen werden. (Ztschr. Zuckerind. čechoslovak. Republ. 54. 365—73. 25/4. 1930.) TAEGENER. Howard A. Young, Filtration des Zuckers in den Zuckerfabriken und den Raffinerien.

Howard A. Young, Filtration des Zuckers in den Zuckerfabriken und den Raffinerien. Vf. bespricht die verschiedenen Anwendungsformen des Filtrationserleichterungsmittels "Supercel-Hyflo" u. kommt zu dem Ergebnis, daß es sowohl in den Fabriken als auch den Raffinerien mit gutem Erfolg anwendbar ist. (Bull. Assoc. Chimistes Sucr. Dist. 47. 130—37. März 1930.)

Herbert Claßen, Menge und Zusammensetzung der Steinansätze einer Verdampfanlage. Vf. hat nach Beendigung der Rübenverarbeitung vor dem Auskochen der Verdampfapparate Proben von Steinansätzen untersucht. Der Ansatz hatte in den unteren Teilen der Heizrohre nur etwa die halbe Stärke wie in den oberen. Die Farbe der Steinansätze war grau; im I. Saftkocher dunkelgrau, im III. Körper fast weiß. Je niedriger die Temp. im Apparat war, eine desto hellere Farbe zeigten die Krusten, wobei allerdings auch die Färbung durch die Anwesenheit von Kupferoxyd beeinflußt wird. — Eine Aufkochdauer von nur 5 Min. ist jedenfalls zu kurz, um die Fehler bei der Endsaturation auszugleichen. In erster Linie ist das Abscheiden der Steinansätze eine Funktion der Konzentrationsänderung. Der Einfluß der Temp. macht sich in der Weise geltend, daß die anorgan. Stoffe erst bei höherer Temp. ausfallen, während organ. Stoffe, insbesondere Oxalsäure, sich mehr bei niedrigerer Temp. abscheiden. Oxalsäure scheint sich teils aus der Glyoxylsäure der Rüben bzw. dem entsprechenden Caleiumsalz oder teils nach der Cannizaroschen Rk. in der Verdampfstation zu bilden. (Ztrbl. Zuckerind. 38. 640—41. 17/5. 1930. Querfurt, Zuckerfabrik.)

Zuckerind. 38. 640—41. 17/5. 1930. Querfurt, Zuckerfabrik.) TAEGENER. Willy Hacker, Die Stärke, ihre Herstellung und ihre Verwendungsformen. Zusammenfassende Abhandlung. (Chem.-Techn. Rdsch. 45. 272—73. 293. 25/3. 1930. Hermsdorf.)

Karl Schmorl, Beiträge zum Chemismus der "Stärke". Tapioka-, Kartoffel- u. Maisstärke wurden im Autoklaven bei 3 Atm. =  $144^{\circ}$  mit  $0.4^{\circ}/_{\circ}$  wss. Oxalsäure 1 Std. hydrolysiert, ohne daß sich in den Spaltprodd. wesentliche quantitative Unterschiede ergaben. Reisstärke mit der gegenüber den anderen Stärkearten abnorm kleinen Stärkekorngröße von 5  $\mu$  ließ sich selbst bei 4 Atm. =  $151^{\circ}$  mit  $0.6^{\circ}/_{\circ}$  wss. Oxalsäure in längerer Einw. nicht hydrolysieren. (Ztschr. ges. Getreidewesen 17. 92—95. April 1930.)

Władysław Bielicki, Ergiebigkeit der Kartoffelstärke. Unter Hinweis auf die Arbeiten von Sprockhoff, Wolff u. a. teilt Vf. die Ergebnisse seiner Unterss. über die Abhängigkeit der Werte der inneren Reibung einer dünnen Kleisterlsg. von den im Stärkemehl vor der Verkleisterung festgestellten ph-Zahlen mit, u. weist darauf hin, daß ein ph-Optimum für das Ergiebigkeitsmaximum vorläufig nicht festgesetzt werden kann. (Przemysl Chemiczny 14. 145—49. 5/4. 1930.)

Schönfeld.

werden kann. (Przemysl Chemiczny 14. 145—49. 5/4. 1930.) SCHÖNFELD.

B. Zimmermann, Methodische Bemerkungen über die Anwendung der Polarographie in der Zuckerfabrikationsanalytik. Vf. erklärt die Grundlagen der Methode (Theorie des Sauerstoffmaximums u. dessen Unterdrückung), ermittelt die zur erfolgreichen Messung erforderlichen Bedingungen, u. erörtert nach Beschreibung der Arbeitsgeräte u. des Arbeitsvorganges auf Grund der gewonnenen Erfahrungen die Ergebnisse seiner Verss. Der Einfluß der Art u. der Konz. der Elektrolyte, sowie der Einfluß der Zuckerkonz. (vor allem die Änderung des Sauerstoffmaximums durch den Zucker bei verschiedenen Konzz.) werden bekannt gegeben, u. auch die Einw. des Luftsauerstoffs, des barometr. Druckes u. die Bedingungen der Empfindlichkeit u. Reproduzierbarkeit

der Methodik für Zuckerfabrikationszwecke festgestellt. (Ztschr. Zuckerind. eechoslovak. Republ. 54. 394—97. 2/5. 1930.)

TAEGENER.

K. Solon, Kalkbestimmung von Zuckerfabriksäften nach der Methode von Blacher. Bei Zuckersäften empfiehlt es sich, mit ½2. n. Blacher. Lsg. zu arbeiten, da so die Genauigkeit der Kalkbest. größer wird. (Vorschrift für Herst. der Blacher. Lsg. s. Ztschr. analyt. Chem. 53 [1914]. 412). — Nach Vf. unterscheidet sich die Methode von Blacher in ihrer Ausführung bei Betriebssäften von derjenigen bei der W.-Analyse dadurch, daß sofort auf den Phenolphthalein. Neutralpunkt eingestellt werden kann, was mit größter Peinlichkeit geschehen muß. Zweckmäßig gibt man kurz vor Erreichung des Neutralpunktes noch eine größere Menge Phenolphthalein zu, um den Umschlag besser erkennen zu können. Zur Anwendung kommen 20 cem Zuckersaft. Das Verf. von Blacher gestattet gegenüber der Oleatmethode im gleichen Saft in einem Arbeitsgang Alkalität u. Kalkgeh. zu bestimmen. Bei der Blacher-Methode kann der Kalk nur bei phenolphthaleinneutraler Rk. festgestellt werden, bei der Oleatmethode in neutraler u. schwach saurer. Für die Kalkbest. in tief gefärbten Prodd. wie Melasse ist das Verf. von Blacher nicht anwendbar. Dieses eignet sich besonders als Schnellmethode. (Dtsch. Zuckerind. 55. 457—58. 26/4. 1930.)

Aktiebolaget Separator, Schweden, Reinigen von Zuckersaft. Nachdem der Saft filtriert oder filtriert u. dekantiert worden ist, wird er zentrifugiert, um die restlichen Verunreinigungen zu entfernen. (F. P. 678 871 vom 23/7. 1929, ausg. 5/4. 1930.)

M. F. MÜLLER.

Aristarch Fromel, Rußland, Entzuckerung von verdünnten wässerigen Zuckerlösungen mittels Kalk unter Tiefkühlung der Lsg., so daß das Trisaccharat prakt. unl. wird, wobei ein Teil des W. gefriert. (F. P. 673 792 vom 6/4. 1929, ausg. 20/1. 1930.)

M. F. MÜLLER.

Aristarch Fromel, Rußland, Gewinnung von Zucker aus Sirup unter Anwendung einer Krystallisationsstufe, wobei der ablaufende Sirup durch Einw. von Erdalkalimetalloxyden ganz oder teilweise entzuckert wird. Der aus dem Saccharat erhaltene Zucker wird zu dem Zuckersaft zurückgegeben. (F. P. 673 793 vom 6/4. 1929, ausg. 20/1. 1930.)

M. F. MÜLLER.

Fredrick Earl Bailey, Australien, Verfahren und Apparatur zur Gewinnung von Stärke, insbesondere aus Kartoffeln, die zunächst in einer Siebtrommel gewaschen u. dann in einer kon. Trommel mittels Schnecke zerkleinert werden. Nach dem Verrühren in einem stehenden Zylinder mittels zahlreicher horizontaler Rührarme unter Zugabe von W. zu einer gleichmäßigen M. wird diese von den groben Anteilen, Fasern, Schalen etc. filtriert u. die durchlaufende stärkehaltige Fl. in Absitzbottiche geleitet. An Hand von Zeichnungen ist die App. u. der Gang des Verf. beschrieben. (Aust. P. 15 260/1928 vom 24/8. 1928, ausg. 17/9. 1929.)

M. F. Müller.

Jahn & Co. Maschinenbau-Anstalt, Eisengießerei und Kesselschmiede, Deutschland, Trocknen von Stärke oder anderen temperaturempfindlichen Substanzen. Das vorentwässerte Material wird mit trocknem Material gemischt u. dann getrocknet. (F. P. 667 995 vom 25/1, 1929, ausg. 25/10, 1929. D. Prior. 26/1, 1928.) M. F. Mü.

(F. P. 667 995 vom 25/1. 1929, ausg. 25/10. 1929. D. Prior. 26/1. 1928.) M. F. Mü. Corn Products Refining Co., New York, Trocknen von Dextrose, wobei das Trockengut durch zwei hintereinander geschaltete Trommeln hindurchgeführt wird, dad. gek., daß die Trockenluft zunächst den Fertigtrockner im Gleichstrom mit dem vorgetrockneten Gut durchzieht u. alsdann im Gegenstrom zum Naßgut durch die erste als Vortrockner dienende Trommel geführt wird, in der die Niederschlagung u. Sammlung des feinen Staubes durch Berührung mit dem feuchten Gut erfolgt. (D. R. P. 497 069 Kl. 82a vom 8/4. 1925, ausg. 2/5. 1930. A. Prior. 18/4. 1924.) Drews.

## XV. Gärungsgewerbe.

E. Kayser, Die alkoholische Gärung. Aus Unterss. von Pasteur an Reben geht hervor, daß die Fermente im Boden überwintern. Der Wind, die Bienen, Ameisen etc. transportieren sie dann auf die Oberfläche der Früchte, wo man sie besonders während der Reifezeit in großen Mengen nachweisen kann, neben Mikroorganismen der verschiedensten Art. Von diesen ist ein Teil von Nachteil auf die spätere A.-Bildung, ein anderer von Vorteil. Aus diesem Grunde arbeitet man mit Reinkulturen, durch die erstere überwuchert u. unwirksam gemacht werden. (Bull. Assoc. Chimistes Sucr. Dist. 47. 140—42. März 1930.

E. Kayser und Delaval, Ein neuer Beitrag zum Studium der Reinhefen. Es wird über vergleichende Verss. mit vier Hefen unter gleichen Bedingungen mit demselben Most berichtet, die Verschiedenheiten in Restzucker, flüchtiger u. nichtflüchtiger Säure, sowie Estergeh. zeigten. Bei Gärverss. sind also auch die physiolog. Eigentümlichkeiten der einzelnen Heferassen entsprechend zu berücksichtigen. (Rev. Viticulture 72. 325—27. 24/4. 1930.)

GROSZFELD.

Staiger und Glaubitz, Dextrinvergärende Hefen. Neue Verss. (vgl. C. 1925. II. 1395) zeigten abermals, daß durch Verwendung der sogenannten Dextrinhefen Pombe, Logos oder Mellacei eine Abkürzung der Gärdauer oder ein höherer Alkoholertrag nicht zu erzielen war. (Ztschr. Spiritusind. 52. 243. 1929. Berlin, Inst. f. Gärungsgewerbe.) GROSZFELD.

J. A. Pickard, Metafiltration und die Brauindustrie. Beschreibung der Anwendung der Metafilter (vgl. C. 1929. II. 1055) auf die Bierfiltration. Abbildungen des Filterquerschnitts im allgemeinen, eines Laboratoriumsfilters, einer Bierfiltrationsanlage sowie einer Anlage zur Filtration des Betriebswassers. (Journ. Inst. Brewing 36. 179—85. April 1930.) GROSZFELD.

J. Olberg, Uber das Edelsudverfahren Heßberg. Das Verf., das im Mitvermaischen von Hopfentrebern u. Kühlschifftrub besteht, bedingt nach den Erfahrungen des Vf. Ausbeuteerhöhung, Hopfenersparnis u. Verbesserung der Bierqualität. (Allg. Brauer- u. Hopfen-Ztg. 70. 552—53. 26/4. 1930.)

A. Doemens, Das Münchener Brauwasser. Vollständige Analyse des als Brauwasser benutzten Münchener städt. Leitungswassers u. Erörterungen über die Eignung

desselben zur Herst, von hellem u. dunklem Bier. (Allg. Brauer- u. Hopfen-Ztg. 70. 549-51. 26/4. 1930. München.) KOLBACH.

René Laneau, Bier und Metalle. An Hand der Literatur wird die Eignung der verschiedenen Metalle zur Herst, von Gärgefäßen krit, besprochen. (Bull. trimestr. Assoc. anciens Élèves École Supérieure Brasserie Univ. Louvain 30. 22-32. März KOLBACH.

Gustave T. Reich, Verbesserungen in der Spiritusdestillation. Eine Anzahl neuerer kontinuierlich arbeitender Rektifizierkessel wird an Hand von 6 Abb. besprochen. Pennsylvania (Chem. metallurg. Engin. 36. 716—19. Dez. 1929. Philadelphia, Sugar Co.)

Erich Walter, Branntweinveredlung und ihre Verwendung. Vf. bespricht die Zus. u. Verwendung von Veredelungsmitteln (Typagen), die dem Lebensmittelgesetz entsprechen u. bei richtiger Anwendung in relativ kurzer Zeit (in 3-4 Tagen) den Branntwein geschmacklich milder u. abgerundeter erscheinen lassen müssen. Vf. hält auch den Zusatz solcher Stoffe bei Edelbranntwein für erwünscht, weil dadurch die kostspielige mehrmonatige Lagerung erspart werden kann. (Dtsch. Destillateur-Ztg. 51. 316. 17/5. 1930. Berlin SW 61, Chem. Lab. f. Getränkeind.) GROSZFELD.

Eduard Jacobsen, Malzweine. Kurze Angaben über Zulässigkeit der Herst. von Malzweinen nach dem Weingesetz, Zus. dieser Getränke u. techn. Anleitung zur (Osterreich. Spirituosen-Ztg. 29. Nr. 18. prakt. Herst. derselben. 3. 1/5. 1930. Berlin SW 61, Katzbachstr. 15.) GROSZFELD.

Paul Hassack, Malzessig und seine Herstellung. IV. (III. vgl. C. 1929. II. 104.) Besprechung der 1. u. 2. Gärung, Beschreibung eines typ. engl. Essigbildners, doppelte Reihen zur Erhöhung der Produktion der Bildner. (Fruit Products Journ. Amer. Vinegar Ind. 8. No. 9. 18—19. 1929.) GROSZFELD.

E. Martin, Die chemische Bestimmung des Alkohols. Vf. macht gegenüber SEMICHON u. FLANZY (C. 1929. II. 503) Prioritätsansprüche (vgl. C. 1903. II. 745) geltend, hält die von jenen vorgenommenen Abänderungen nicht für zweckmäßig, stimmt aber mit ihnen darin überein, daß das Verf. die übrigen an Genauigkeit weit übertrifft. (Ann. Falsifications 23. 154—56. März 1930. Aix-En-Provence.) GROSZFELD.

E. Charles, Über das Vorkommen und die Bestimmung von Acetaldehyd in Weinproben. Bei einigen Proben Rotwein wurden 0,11-0,75 g/l Acetaldehyd beobachtet u. festgestellt, daß 0,10 g geschmacklich noch deutlich zu erkennen sind, über 0,5 g den Wein ungenießbar machen. Die Best. erfolgt entweder mittels Hydroxylamin-HCl unter Titration der freiwerdenden HCl oder colorimetr. mit Schiffschem Reagens. (Ann. Falsifications 23. 153-54. Mārz 1930.) GROSZFELD.

-, Zum Nachweis von Obstwein in Traubenwein mittels des Sorbitverfahrens. Kurze Besprechung der Arbeit von Röhling u. Richarz (C. 1930. I. 1551.) (Dtsch. Essigind. 34. 121-22. 21/3. 1930.) GROSZFELD.

Hippolyte Robert Fouque, Marius Moreau und Société des Procédés Fouque, Frankreich, Verfahren und Apparatur zur Verzuckerung von cellulose- und stärkehaltigen Stoffen mittels angesäuertem W. unter Durchleiten von CO<sub>2</sub>, CO oder Verbrennungsgasen, um ein möglichst günstiges Zuckergleichgewicht in der Lsg. zu erhalten. An Hand einer Zeichnung ist die App. zur Durchführung des Verf. beschrieben. (F. P. 678 582 vom 6/11. 1928, ausg. 2/4. 1930.)

M. F. MÜLLER.
Thomas Percival Hodge, Park Ridge, Illinois, übert. von: Ludolf J. J. Linde-

mann, Altona-Bahrenfeld, Haltbarmachen von Frischhefe durch Auswaschen der Zuckersubstanzen mit alkal. W. von 33—43°, z. B. mit Kalkwasser. (Can. P. 272 747 vom 25/6. 1926, ausg. 26/7. 1927.)

M. F. MÜLLER.

C. A. Cofman-Nicoresti und G. Cofman-Nicoresti, London, Gelieren von Alkohol, alkoholischen Getränken, Tinkturen etc. durch Kochen mit Pektin eventl. unter Zusatz von Dextrose, organ. Säuren, Gummi oder Geschmacks- oder Farbstoffen. — Z. B. wird A. mit Pektin, Traganth-Gummi u. Gummi arabicum erhitzt oder Orangentinktur u. Kognakessenz werden mit Pektin, dem eine geringe Menge Citronensäure zugesetzt wurde, erhitzt. (E. P. 326 447 vom 10/12. 1928, ausg. 10/4. 1930.) M. F. Müller.

Soc. an. des Distilleries des Deux-Sèvres (Erfinder: Paul Savarit, Henri Martin Guinot und Eloi Ricard), Melle, Deux-Sèvres, Frankreich, Gewinnung von absolutem Alkohol. (Oe. P. 117027 vom 21/4. 1928, ausg. 25/3. 1930. F. Prior. 21/4. 1927. — C. 1929. I. 586 [F. P. 644202].)

D. Schwartz, Balassagyarmat (Ungarn), Wacholderbranntwein, dad. gek., daß man 20% zerkleinerte Wacholderbeeren mit 80% 25—35% h. W. mischt, 5—8 Tage

gären läßt u. hierauf diese Maische nach bekannten Methoden weiterverarbeitet. Das erhaltene Prod. soll frei von jeglichem Nebengeschmack sein. (Ung. P. 96 280 vom

27/3. 1928, ausg. 2/11. 1929.)

G. KÖNIG.

Max Mayer, München, Verfahren zur Herstellung von dauerhaftem, durch Kältewirkung nicht nachtrübendem Bier, dad. gek., daß man dem fertig vergorenen Bier vor dem Abfüllen auf Flaschen oder Gebinde hochakt. Rohenzyme aus keimenden Getreidesamen, vor allem aus keimender Gerste zusetzt. (D. R. P. 494700 Kl. 6d vom 16/3. 1927, ausg. 28/3. 1930.) M. F. MÜLLER.

Hans Leberle, Die Bierbrauerei. 2 Tle. Tl. 1. Stuttgart: F. Enke 1930. 8°. = Enke's Bibliothek f. Chemie u. Technik, Bd. 4. 1. Die Technologie d. Malzbereitg. 2. neubearb. Aufl. (XII, 497 S.) M. 26.—; Lw. M. 28.—.

# XVI. Nahrungsmittel; Genußmittel; Futtermittel.

D. Marotta und F. di Stefano, Über die "Reifung" der Mehle. Angebliche Reifung der Mehle unter Einwirkung von Peroxyden. (Vgl. C. 1926. II. 1346.) Entgegen den Angaben von BAGLIONI u. SETTIMI (C. 1927. II. 2019) wird betont, daß mit Benzoylperoxyd u. anderen Bleichmitteln behandelte Mehle nicht die Eigg. natürlich gereifter Mehle besitzen. In den ersten Tagen nach dem Mahlen nimmt unabhängig von einem Zusatz an Benzoylperoxyd die Menge des in 70% ig. A. l. N etwas zu. (Annali Chim, appl. 19. 524—28. Nov. 1929. Rom, Lab. Chim. della Sanità Pubblica.) Krüger.

Schribaux, Die Faktoren der Backfähigkeit für Weizen. Der N-Geh. ist für die Backfähigkeit von Bedeutung. Nach Verss. des Vf. ist der Wahl der Sorte die größte Wichtigkeit beizumessen, will man den N-Geh. des Weizens beeinflussen. So beträgt er für "Alliés" 1,5% u. für "Garnett", einer kanad. Weizensorte, 2,5%. Daneben ist das Klima von einiger Bedeutung, aber ohne merklichen Einfluß die N-Düngung. (Compt. rend. Acad. Sciences 190. 689—91. 17/3. 1930.)

HEINRICH.

-, Überblick über die Biologie des Getreides und der daraus hergestellten Nahrungsund Futtermittel. Vf. gibt eine zusammenfassende Darst. der fermentativen Keimungsu. Verdauungsvorgänge von Kohlehydraten, Fett u. Eiweißstoffen. Es wird gegen die Anreicherung von Vitamin A mittels Kleie u. von Vitamin B durch Anreicherung der Keimlinge in zur menschlichen Ernährung dienenden Mahlprodd. Stellung genommen. (Mühle 67. 179—81. 493—95. 1/5. 1930.) HAEVECKER.

Giovanni Issoglio, Chemisches Studium der Tomaten und ihrer Verarbeitungsprodukte. In den verschiedenen Reifestadien der Tomate bleibt der osmot. Druck der Zellfl. fast konstant, denn zugleich mit dem Ansteigen der im Zellsaft l. Substanzen (Zuckern, Säuren, anorgan. Salzen) steigt auch der W.-Geh. Dagegen steigt die elektr. Leitfähigkeit zuerst bis zu einem Maximum u. sinkt dann in dem Maße, wie die Säuren,

teils durch bas. reagierende Substanzen, teils durch biochem. Vorgänge neutralisiert werden. Im frühen Reifestadium ist ein Gleichgewicht zwischen Citronensäure u. Malonsäure, während mit fortschreitender Reife die Malonsäure fast völlig verschwindet, während der Geh. an Citronensäure stark ansteigt. Vf. zeigt, daß man in der wss. Lsg. von Tomatenkonserven durch Best. der D., der Leitfähigkeit, des p<sub>H</sub>-Wertes u. des kryoskop. Verh. ersehen kann, ob die verwendeten Früchte in einem geeigneten Reifestadium verarbeitet wurden, u. gibt Berechnungen zur Wertermittlung solcher Konserven. (Industria chimica 6. 1121—25. Dez. 1929. Turin, Städt. Chem. Labor.)

C. Dupont, Chemische und bakteriologische Untersuchungen über Limonade. Eigenschaften einer guten Limonade vom bakteriologischen Standpunkt aus. Die Keimzahl der frisch hergestellten Limonade hängt, wie die Verss. zeigten, vorwiegend von der Gründlichkeit der Reinigung der verwendeten Flaschen ab. Die Limonade selbst ist bei genügendem Säuregrad, wenn sie unter CO<sub>2</sub>-Druck u. Abschluß der Luft gehalten wird, ein schlechtes Kulturmedium, in dem die Keimzahl bei Aufbewahrung abnimmt. Auch durch das W. beim Spülen der Flaschen können, wenn es unrein ist, bedeutende Bakterienmengen, besonders auch B. coli, in die Limonade gelangen. Letzteres kann sich in der Limonade halten, es vermehrt sich rasch u. üppig bei Luftzutritt, z. B. in halbgefüllten Flaschen. Eine richtige Fabrikation mit guter Waschung der Flaschen bei Verwendung von reinem Waschwasser liefert eine sehr keimarme u. fast hefefreie Limonade. (Ann. Falsifications 23. 141—45. März 1930. Nancy, Station Agronom.)

H. Janistyn, Vanille und ihre Ersatzstoffe. Referat u. Rozepte. (Dtsch. Parfümerieztg. 16. 177—78. 25/4. 1930.)

E. Ruppin, Kreatiningehalt von Bouillonwürfeln. Es wird auf die Bedeutung des Befundes von Beck u. Beck (C. 1930. I. 1396), wonach Ggw. von NaCl das Ergebnis der Kreatininbest. nach Folin beeinflußt, für die Unters. von Bouillonwürfeln hingewiesen. Ohne Berücksichtigung des NaCl-Geh. wird in den Bouillonwürfeln zu wenig Kreatinin gefunden, wie an Beispielen näher erläutert wird. (Dtsch. Nahrungsmittel-Rdsch. 1930. 59. 17/4. Berlin, Öffentl. chem. Lab. Dr. Heinrich Zellner.) Gd.

G. D. Elsdon und J. R. Stubbs, Die Aufrahmung des Fettes in der Milch. Der Fettgehalt im Rahm. Bericht über eine Anzahl Verss., bei denen Milchproben in einem Separator verschieden lange stehen gelassen, die untere Schicht angezogen u. die obere geprüft wurden. Sie enthielt 11,7—38,2°/<sub>0</sub> Fett. Die Verss. zeigten, daß einmal abgerahmtes Fett sehr rasch wieder aufrahmt, bereits nach 30 Min. ist deutliche Rahmschicht zu erkennen. Frisch gemolkene Milch einer Herde lieferte ohne Kühlung direkt u. nach ¹/<sub>2</sub>-std. Stehen bei Schöpfen von der Oberfläche ohne zu mischen 4,2 bis 4,5 bzw. 6,2—8,7°/<sub>0</sub> Fett, dagegen bei sofortiger Kühlung 5,0 bzw. 5,6°/<sub>0</sub>. (Analyst 55. 124—25. Febr. 1930. Liverpool, 36 Dansie Street.)

Henryk Ruebenbauer, Analyse von Schafkäse aus dem Tatragebirge. Der Schafkäse enthält 36,81% W., 33,5% Fett, 15,17% Casein, 1,32% Albumin, 6,69% Aminoverbb., 0,72% Diamine, 0,08% NH<sub>3</sub>, 1,17% Lactose, 4,54% Asche. Zus. des Fettes: D. 15,0,285, F. 28,2% E. 18,9% Refraktion 40—44,10, krit. Lösungstemp. 53%, SZ. 25,5, VZ. 229,1, nicht flüchtige Fettsäuren 86,4% (Mol.-Gew. 251,7), JZ. 35,2, RhZ. 35,2; Caprylsäure 2,4%, Laurinsäure 6,95%, Myristin- u. Palmitinsäure 33,0%, Stearinsäure 4,7%, Olsäure 39,2% Unverseifbares 1,8%. Positive Aldehydrk. Der Schafkäse enthält größere Menge in W. l. Eiweißkörper, die folgendermaßen bestimmt werden: 5 g des bei Zimmertemp. entfetteten u. an der Luft getrockneten Käses werden mit W. verrieben u. auf 100 ccm aufgefüllt. Nach 24 Stdn. werden 12 ccm Filtrat in einen 25-ccm-Zylinder mit 6 ccm einer Lsg. von je 1,5 g Pikrin- u. Citronensäure in 100 g W. übergossen u. 24 Stdn. stehen gelassen. Der Nd. von Schafkäse nimmt 3—4 ccm ein, Kuhquark nur 0,2—0,3 ccm. (Przemysl Chemiczny 14. 169—78. 20/4. 1930.) Schönf.

Joh. Dehnicke, Warnung bei der Verfütterung von Kunstschlempe oder Kartoffelsuppe. Anschließend an einen Vergiftungsfall durch genannte Futtermittel bei Kühen (Durchfall, Lähmungserscheinungen, Freßunlust, Aufhören der Lactation), vielleicht durch Solanin bedingt, werden Vorsichtsmaßregeln erörtert, so Einhaltung geeigneter Konzz. (höchstens 50 kg Kartoffeln auf 2001 Schlempe, Abkochen der Suppe vor Verfütterung, Reinhaltung der Geräte u. Leitungen). Bei Kartoffelüberschuß im Betriebe wird statt Kunstschlempe oder Kartoffelsuppe Bereitung von Mastschlempe empfohlen, die bisher keine Mißstände veranlaßt hat. (Ztschr. Spiritusind. 53. 125 bis 126. 8/5. 1930.)

K. Seidel, Ultraviolettes Licht als Hilfsmittel bei der Beurteilung von Getreide, Mehl und Brot. Weizen u. Roggen zeigen im ultravioletten Licht verschieden starke Luminescenz der einzelnen Körner in den Farben Lasurblau, Graubläulich, Graubläulichbraun u. Braun. Bei Inlandsweizen leuchten durchschnittlich 25% der Körner lasurblau u. 75% graubläulichbraun. Bei feuchtem Wetter geerntete Weizen zeigen erhöhte Grün- u. Graublaufleckigkeit der Körner. Die Mehrzahl der tough-Weizen ist grünfleckig. Je gleichmäßiger u. klarer ein Getreide unter der Lampe gefärbt ist, desto reiner u. gesunder ist das Korn. Die Oberhautzellen von Getreide lasurblauer Luminescenz sind frei von Pilzhyphen, schmutzig-graubläulich oder smaragdgrün leuchtende Teile weisen größere Massen von Pilzhyphen auf. Klare Braunfärbungen beruhen meistens auf natürlich inkrustierten Farbstoffen der Schale, selten Ansammlungen verschiedener dunkel luminescierender Pilze. Smaragdgrüne Luminescenz beruht auf der Anwesenheit einer noch näher zu bestimmenden Penicillienart, deren wachsenden Pilzhyphen u. Aufschlämmungen von Sporen in W. Wahrscheinlich werden die pektin-reichen Teile der Querzellen von Enzymen des Pilzes zu Stoffen abgebaut, die Träger der grünen Luminescenz sind. Erst 4-stdg. Erhitzen auf 1050 führt stärkere Verminderung der grünen Luminescenz herbei. Bei Erhöhung der Feuchtigkeit der Körner nimmt die Anzahl lasurblauer Körner ab u. die Grünfleckigkeit steigt. Beim Ankeimen verschwindet die Grünfleckigkeit u. die ursprünglichen Farbtöne werden fahl. Die Oberhaut von Weizen u. Roggen leuchtet lasurblau, die Samenhaut braungrau, die Aleuronschicht leuchtend hellblau, die Stärke weißhellblau. Weizengebäcke weisen unter der Kruste einen weißen Saum auf, der bei Roggengebäcken nicht vorhanden ist; Mischbrote nur bei über 40% Weizenmehl. (Ztschr. ges. Getreidewesen 17. 62—66. 82—85. April 1930. Inst. für Bäckerei. Berlin.)

HAEVECKER.

Anneliese Niethammer, Die Prüfung von Samen- und Warenproben unter der Analysenquarzlampe. Zahlreiche Einzelbeobachtungen von Samen u. Früchten, nach denen es in gewissen Fällen möglich ist, frische u. gesunde Samen u. Früchte von altem u. schlechtem Material zu unterscheiden, in manchen Fällen aber auch nicht. (Ztschr. Unters. Lebensmittel 57. 354—58. 1929. Prag, Dtsch. Techn. Hochschule.)

Kochs, Über Wasserschnellbestimmungsmethoden für Marmeladen, Muse, Gelees u. a. Vergleichende Verss. nach dem Trockenschrank- u. dem Destillationsverf. (PRITZKER u. JUNGKUNZ, vgl. C. 1929. II. 2122) mit dem KORANTschen App. (zu beziehen von R. KORANT, Berlin-Wilmersdorf, Uhlandstr. 116). Für die Fabrikpraxis eignet sich besonders letzteres Verf., da es in seiner neuesten Form in 30—40 Min. auf einfache Weise (Trocknung bzw. Gewichtsabnahme bei 2006, leichte Ablesbarkeit) den W.-Gch. ergibt. (Braunschweig. Konserven-Ztg. 1930. Nr. 16. 10—11. 16/4. 1930. Berlin-Dahlem.)

Marc Fouassier, Die Milchkontrolle bei den Milcherzeugern. Vf. behandelt besonders die Schwierigkeiten, die sich durch Verschiedenheiten der Zus. der einzelnen Gemelke für die vergleichende Beurteilung, besonders bei Stallproben, ergeben. (Ann. Falsifications 23. 156—58. März 1930.)

GROSZFELD.

Rühmekorf, Zur Methodik der hygienischen Milchuntersuchung. Ein Beitrag zur Beurteilung von Krankheitserregern in Handelsmilch. Vf. bespricht im Zusammenhang die hygien. Unters. u. Beurteilung der Handelsmilch, für die möglichst einheitliche Verff., besonders auch für die Keimzahl, erwünscht sind; bei letzterer kommt es besonders auf die Art der Keime (Coli bzw. Proteolyte) an. Bei der hygien. Beurteilung ist die Aufstellung einer bestimmten Krankheitsdiagnose das Wichtigste; dabei ist zwischen Milch von Einzeltieren u. Handelsmilch näher zu unterscheiden, wie dargelegt wird. Nach Besprechung der Maßnahmen bei Auffindung tier- oder menschenpathogener Keime wird gezeigt, daß Proben mit vielen Leukocyten ohne Ggw. von Krankheitserregern nicht zu beanstanden sind. (Ztschr. Fleisch-, Milchhyg. 40. 337—41. 15/5. 1930. Leipzig, Milchhygien. Unters.-Anst. d. Stadt.) Groszfeld.

B. Tsitovitsch, Reval, Estland, Gefrieren von kolloidalen Flüssigkeiten wie Fruchtu. Pflanzensäften, Heilsäften, Bier, Milch, durch schnelles Abkühlen in einer Kühl-

G. Grindrod, Oconomovoc, V. St. A., Sterilisieren und Konservierung von Nahrungsmitteln u. dgl. Milch, Fleisch, Getreide u. dgl. werden in zerkleinertem Zustand einem hohen Dampfdruck u. -strom von großer Stoßkraft ausgesetzt, der alle Sporen u. lebende Zellen zerstört u. die Stoffe in Kolloidform überführt. (E. P. 326156 vom 29/8. 1928, ausg. 3/4. 1930.)

kammer, in welcher die Fl. versprüht wird. Die Prodd. werden hierbei ohne Verlust von W. in amorpher Form u. unverändert erhalten. (E. P. 288 310 vom 4/4. 1928, Auszug veröff. 31/5. 1928. Prior. 8/4. 1927.)

Standard Brands Inc., Delaware, übert. von: Elmer B. Brown, Charles N. Frey und Harvey H. Harkins, New York, Nährmittel. Man hydrolysiert eine Mischung von Stärke u. Hefe mit verd. Säure, z. B. HCl u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, worauf das Prod. mit NH<sub>4</sub>OH neutralisiert u. filtriert wird. (A. P. 1755 864 vom 2/9. 1927, ausg. 22/4. 1930.) Schütz.

Vitamin Food Co. Inc., Delaware, V. St. A., Herstellung von vitaminhaltigen Nahrungsmitteln. Man mischt an Vitamin B reiche Stoffe, z. B. Trockenhefe mit einem an Vitamin A reichen Öl, z. B. Lebertran, bis alles Öl aufgesaugt ist, worauf die Teilchen des Prod. mit einem Gummiüberzug überzogen werden. (E. P. 293 735 vom 11/4. 1927, ausg. 9/8. 1928.)

Chemische Fabrik Dr. H. Sander & Co. Akt. Ges., Wesermünde-G., Herstellung von Nährmitteln aus vitaminhaltigen Vegetabilien gemäß D. R. P. 448 870, dad. gck., daß an Stelle von Lebertran die zur Herst. von Margarine dienenden Öle u. Fette, wie z. B. Oleomargarin verwendet werden. (D. R. P. 496 597 Kl. 53 i vom 23/3. 1927, ausg. 26/4. 1930. Zus. zu D. R. P. 448 870; C. 1927. l. 2362.) SCHÜTZ.

Josef Perino, Stettin, Pflanzliches Nährmittel. Man behandelt  $\overline{Pflanzenstoffe}$  mit einer w. Lsg. von l. Phosphaten bei vermindertem Druck in einer H- oder N-Atmosphäre, fügt  $Ca(OH)_2$  o. dgl. hinzu u. unterwirft die Mischung der Ultraviolettbestrahlung, worauf die erhaltene Fl. auf die gewünschte Konsistenz eingedampft wird. (A. P. 1754 434 vom 18/10. 1927, ausg. 15/4. 1930. D. Prior. 22/10. 1926.) Schütz.

William D. Stein, übert. von: David Julian Block, Chicago, Illinois, Mittel zur Verbesserung von Brotteig, bestehend aus Stärkeester, der erhalten wird durch Behandlung von Stärke mit 10—15% Eg. u. ½/10% NH<sub>4</sub>-Persulfat bei 175% 1—2 Stdn. (A. P. 1733574 vom 21/1. 1927, ausg. 29/10. 1929.)

M. F. MÜLLER.

James Heckmann, V. St. A., Bleichen von Brotteig durch Zusatz eines enzymhaltigen Mehles aus Früchten von Leguminosen, insbesondere von Sojabohnenmehl, dem etwas z. B. 15% (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> zugesetzt wird. Die Enzyme zerstören in dem Mehl, resp. in dem Teig, die Farbstoffe, z. B. Carotin. (F. P. 677 219 vom 22/6. 1929, ausg. 5/3. 1930. A. Priorr. 25/6. u. 7/12. 1928.)

M. F. MÜLLER.

Arthur A. Maas, Los Angeles, Kalifornien, Entfernen on Bleiarsenat aus damit behandelten Früchten. Man unterwirft die auf ihrer Oberfläche mit Pb-Arsenat zwecks Konservierung behandelten Früchte mit einer nicht sauren Lsg. von Thiosulfat, wäscht sie mit W. u. trocknet sie. (A. P. 1754 173 vom 21/12. 1926, ausg. 8/4. 1930.) Schütz.

John J. Nevills, Sacramento, Kalifornien, Behandlung von Früchten u. dgl. Zwecks Entfernung der Schalen von Früchten, z. B. Birnen, werden diese während 2 bis 5 Sek. der Einw. trocknen Dampfes von 400—800° F. ausgesetzt, wodurch die Schalen getrocknet u. gelockert werden, ohne daß die Früchte selbst beschädigt werden. Hierauf werden die Schalen von den Früchten entfernt. (A. P. 1753 902 vom 5/2. 1927, ausg. 8/4. 1930.)

George Defren, Newton, V. St. A., Behandlung von Kakaobohnen. Man weicht zunächst die rohen Bohnen in W. ein, bis sie völlig durchfeuchtet sind, worauf die nassen Bohnen geröstet werden. Durch das Einweichen wird ein Teil der Bitterstoffe aus den Bohnen entfernt. (A. P. 1750795 vom 4/1. 1926, ausg. 18/3. 1930.) Schütz.

Bohnen entfernt. (A. P. 1750 795 vom 4/1. 1926, ausg. 18/3. 1930.) SCHÜTZ. Hermann Bollmann und Bruno Rewald, Deutschland, Verbesserung der Konservierung von Schokolade und Schokoladenbonbons. Um zu verhindern, daß Schokolade u. Schokoladenbonbons bei längerem Lagern das glänzende Aussehen verlieren, setzt man der Schokoladenmasse geringe Mengen Lecithin zu. (F. P. 678 792 vom 20/7. 1929, ausg. 4/4. 1930.)

Théophile Schloesing, Paris, Verfahren zur Herstellung nicotinarmer Tabake unter Erhaltung ihres Aromas gemäß Patent 479095; C. 1929. II. 1491, dad. gek., daß der NH<sub>3</sub>-Druck in der zur Entfernung des Nicotins verwendeten Dampfmischung innerhalb weiter Grenzen, u. zwar zweckmäßig zwischen 25 g u. 160 g NH<sub>3</sub>-Gas im kg Dampf, schwanken kann. (D. R. P. 497 403 Kl. 79c vom 8/4. 1925, ausg. 9/5. 1930. Zus. zu D. R. P. 479 095; C. 1929. II. 1491.)

M. F. MÜLLER.

General-Direktion der Oesterr. Tabak-Regie, Wien, Herstellung von nicotinarmem Tabak durch Mischen eines vollständig entnicotinisierten Tabaks mit einem nicht behandelten Tabak. (E. P. 307 703 vom 11/3. 1929, Auszug veröff. 8/5. 1929. Oe. Prior. 10/3. 1928.)

M. F. MÜLLER.

Ernest H. Wright, Kansas City, V. St. A., Herstellung eines zum Pökeln geeigneten Salzes. Man zerstäubt das bei der Holzdest. entstehende Konzentrat auf Salzkrystalle

bei Ggw. von Wärme. (A. P. 1753 358 vom 22/11. 1927, ausg. 8/4. 1930.) Schütz. C. C. Alexander, Dewey, Canada, Eierkonservierung. Man überzieht die Eier mit einer Mischung aus Kalk, Petroleum, Paraffin, Wachs u. HCHO, wobei zunächst das Wachs geschmolzen wird u. dann die übrigen Bestandteile zugesetzt werden. (E. P. 326 325 vom 25/2. 1929, ausg. 3/4. 1930.)

Schütz.

General Laboratories Inc., übert. von: John W. Yates, Madison, V. St. A., Sterilisierung von Milch, Butter, Sahne u. dgl. Man verstäubt sehr verd. Lsgg. von Alkalihypochloriten auf die Oberfläche der betreffenden Fl., wobei durch den Einfluß der CO2 der Atmosphäre sich unterchlorige Säure bildet. (A. P. 1754251 vom 9/5.

1928, ausg. 15/4. 1930.)

Josef Schwanzer, Wiener-Neustadt, Verfahren und Vorrichtung zur Gewinnung keimfreier Milch mit vollem Gehalt an Nährstoffen. Die Milch wird der Einw. von kräftigen elektr. Schlägen ausgesetzt. Hierbei wird jede größere Erwärmung der Milch hintangehalten, indem der Strom an einzelnen voneinander entsprechend entfernten Stellen zur Einw. gebracht u. die Milch zur Gänze zwischen diesen Stellen hindurchgeleitet wird. Bei der Vorr. liegen metall. Belege (Al-Blech o. dgl.) von Isolierplatten, zwischen welchen enge Kanäle verbleiben, abwechselnd an den Polen einer Stromquelle, an die ein Unterbrecher u. eine Kontrollampe angeschlossen ist. (Oe. P. 117060 vom 30/1. 1928, ausg. 25/3. 1930.) SCHÜTZ.

Arne Bergsvik und Vitacream Ltd., England, Künstliche Sahne. Man vermischt Vollmilch, Erdnuβöl, frisches oder trocknes Eigelb in solchem Verhältnis miteinander, daß man ein zur Bereitung von Schlagsahne geeignetes Prod. erhält. (F. P. 678 021 vom 8/7. 1929, ausg. 18/3. 1930. E. Priorr. 8. u. 22/6. 1929.) Schütz.

Edgar R. Ling, A text book of dairy chemistry theoretical and practical. London: Chapman & Hall 1930. (214 S.) 8°. 6 s. net.

### XVII. Fette; Wachse; Seifen; Waschmittel.

Max Schulz, Über die Lagerung der Ölsaaten im Silo mit Zellenlüftung. Prinzip eines solchen Silos mit Zellenlüftung wird an Hand einer Skizze erläutert u. besteht darin, daß man durch Einbauten im Innern der Zellen für die eintretende Luft größere Oberflächen schafft u. den Weg der Luft durch die Saat verkürzt. (Allg. Ölu. Fett-Ztg. 27. 22-24. 25/1. 1930.) SCHWARZKOPF.

Otto Eckart, Aus der Praxis der Knochenfettbleiche. (Vgl. UHL, C. 1929. II. 1608.) Der H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>·Bleiche des Knochenfettes ist die Entfärbung mit Bleicherden vorzuziehen. (Kunstdünger-u. Leim-Ind. 27. 95—96. Allg. Oel-u. Fett-Ztg. 27. 132—33. 5/4. 1930.) Schönf. R. Dieterle, Zur Raffination des Babassufettes. Beschreibung des Raffinations-

ganges nach dem Verf. mit dünner Lauge unter Anführung von Ausbeutezahlen aus der Praxis. (Seifensieder-Ztg. 57. 224-25. 27/3. 1930.) H. HELLER.

Felix Fritz, Entschleimen von Leinöl. Kälteunbeständigkeit verschiedener Handels-Lackleinölsorten durch schleimige Ausscheidungen. Die Ursache dieser Erscheinung steht noch nicht genau fest. Nachlassen der Zähfl. beim Kochen. Grünes Lackleinöl. Entschleimung durch Erhitzen. (Farben-Ztg. 35. 1408—09. 12/4. 1930. Ber-

lin NO.)
A. W. R. Joachim, Der Dünge- und Futterwert eines Nebenproduktes der Cocosnußöl-Fett 16,44, Kohlenhydrate 35,13, Rohfaser 0,93, Asche 6,640/0, woraus sich deren Futterwert, ferner N 4,91, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 2,13, K<sub>2</sub>O 1,80, CaO 1,09°/<sub>0</sub>, woraus sich ihr Düngewert ergibt. Bei der Fütterung stört der Umstand, daß die Kuchen leicht ranzig werden, weshalb sie höchstens in kleinen Anteilen gegeben werden dürfen. (Tropical Agriculturist 74. 141-42. März 1930.) GROSZFELD.

L. Zakarias, Die physikalisch-chemischen Grundlagen der Waschmittel. Auf Grund früherer Unterss. (vgl. C. 1930. I. 1629. 1631) folgert Vf., daß sowohl Seifen u. Seifenpulver, wie die Polysaccharidwaschmittel durch 1. den kolloiden Anteil, u. 2. den Alkalianteil charakterisiert sind. Die optimale Zusammenwrkg. beider Anteile ist durch Messung der Schutzkolloidwrkg., Oberflächenspannung u. Schaumvermögen gut faßbar. Weniger einfach ist die Wertbest. der Polysaccharidwaschmittel. Die Waschwrkg. besteht darin, daß der Alkalianteil den Schmutz peptisiert, das Fett verseift u.

XII. 2. 11 emulgiert. Den aufgequollenen Schmutz nimmt dann der kolloide Anteil der Wasch-

mittel auf. Die fettlösende Wrkg. der Waschmittel kann durch Fettlöserzusätze gesteigert werden. (Chem.-Ztg. 54. 328—29. 26/4. 1930.)

Takayuki Somiya, Bestimmung der Acetylzahl von Ölen und Fetten durch thermometrische Titration. (Vgl. C. 1929. II. 197.) Zur Best. der alkoh. OH-Gruppe in Ölen u. Fetten (Ricinusöl, Olivenöl, Rüböl, Lebertran, Schweineschmalz) durch thermometr. Titration wurde unter Anwendung von Standardlsgg. von 3-n. Acetanhydrid (300 ccm 92% ig. Handelsacetanhydrid, 280 ccm 100% ig. Essigsäure, 420 ccm Tetrachlorathan) u. 3,1-n. Anilin (200 ccm Anilin, 500 ccm Tetrachlorathan) eine genügende Menge des vollkommen getrockneten Öls mit einer gleichen Menge Acetanhydrid 2 Stdn. lang unter Druck auf 140° erhitzt. Darauf wurde eine bestimmte Menge des Rk.-Prod. im Reagensrohr mit Anilin u. Acetanhydrid in der früher beschriebenen Weise (l. c.) titriert. Der Endpunkt konnte in Ggw. des Öls mit sehr großer Genauigkeit bestimmt werden. Die Differenz zwischen den Mengen Acetanhydrid vor u. nach der Acetylierung entsprach der an das Öl gebundenen Menge u. wurde auf 1 Millimol. Acetanhydrid für 1 g Öl oder Fett oder auf 1 mg KOH für 1 g acetylierten Öles oder Fettes berechnet. Wurde das Öl bei 140° nicht völlig in Acetanhydrid gel., wurde eine genügende Menge Tetrachloräthan zu Lsg. zugegeben. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 33. 140B-42B. April 1930. Tokyo, Imp. Univ., Dep. of applied Chem.)

Caspar Nilgen, Neuß a. Rh., Vorrichtung zur Desodorierung von Ölen und Fetten durch Wasserdampf, bestehend aus einem Vakuumgefäß mit Zerstäuberdüse, dad. gek., daß die Düse in eine am oberen Ende mit Austrittsöffnungen versehene Rohrschlange mündet. (D. R. P. 497 307 Kl. 23 a vom 8/4. 1927, ausg. 6/5. 1930.) ENGER.

Frédéric Gruber, Frankreich, Neutralisation von Ölen und Fetten durch Veresterung der freien Fettsäuren in Ggw. von Katalysatoren, wie Fe, Mn, Sb, Bi, Sn, Pb, Ti, die für sich in Pulverform oder als Pulver einer Legierung dieser Metalle benutzt werden, evtl. zusammen mit Alkalisilicaten oder Erdalkalisilicaten. — 100 kg Olivenöl werden, evtl. zusammen mit Alkansincaten oder Entarkansincaten.
mit 60% Säuren werden mit 6,6 kg Glycerin (30° Be.) u. 0,5 kg eines Katalysatorgemisches aus 40% Sb-Pulver, 40% Sn-Pulver u. 20% calciniertem K-Silicat 7 Stdn. auf 160° erhitzt. Das Öl ist dabei fast vollständig neutral geworden. (F. P. 677711 vom 2/7, 1929. ausg. 13/3, 1930.)

M. F. MÜLLER.

Riccardo Ciusa, Domenico Massimeo und Angelo Mangini, Italien, Aufarbeitung des Preßwassers von der Olivenölgewinnung, der sogenannten Schwarzwässer. Beim Auspressen der Oliven wird eine Fl. erhalten, die aus zwei Schichten besteht, aus Olivenöl u. wss. Saft. Nach dem Abtrennen des Öles durch Absitzenlassen wird die wss. Schicht einer alkoh. Gärung unterworfen, evtl. nach Zusatz von Gärkulturen u. K<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> (etwa 0,2 bis 0,3 g pro 1), um die Entw. schädlicher Gärungen durch wilde Kulturen zu verhindern. Der Alkohol, ca. 2 bis 5% der Fl.-Menge, wird abdest., das evtl. abgesetzte Öl entfernt u. die Fl. eingedampft. Dabei werden nach dem Veraschen des Rückstandes 2 bis 3% Salze mit ca. 70% K-Salzen erhalten. (F. P. 677 292 yom 25/6. 1929, ausg. 6/3. 1930.)

M. F. MÜLLER.

J. Lyons & Co., Ltd., London, L. H. Lampitt und J. H. Bushill, Birmingham,

Extraktion von Fetten mit hohem Gehalt an A-Vitamin aus Eingeweide oder ähnlichen organ. Stoffen durch Gefrieren u. Pulverisieren, Auftauen u. Behandlung bei 40° mit Natronlauge oder einem anderen alkal. Mittel, um die Proteine zu lösen, worauf das Fett abgetrennt wird. Das rohe Fett wird mit dem gleichen Volumen W. u. NaCl (ca. 5% der W.-Menge) unter Erwärmen verrührt u. das geschmolzene Fett wird durch ein Tuch gepreßt. Das auf 50° erwärmte Fett wird mit HCI neutralisiert u. zentrifugiert. Das Fett wird schließlich mit h. W. eventl. auch mit Na<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>-Lsg. gewaschen. (E. P. 293 777 vom 5/4. 1927, ausg. 9/8. 1928.) M. F. MÜLLER.

Van den Bergh's Margarine Ges., Cleve, Rhld., Herstellung von vitaminhaltiger Margarine. Vitaminhaltige Extrakte, z. B. aus Reis, Karotten, Hefe werden vor dem Zusatz zur Margarine mit Pflanzengummi oder -schleim, z. B. Gummi arabicum, Carragheen, Agar-Agar emulgiert bei Tempp. von nicht über 40°. Der M. kann noch Eigelb u. eine kleine Menge Alkalicarbonat zugesetzt werden. (E. P. 326742 vom 25/7. 1929, ausg. 10/4. 1930.)

Victor Graubner, Tschechoslowakei, Herstellung von Alkali- und Ammoniumseifen durch Druckverseifung. mittels einer Vorr., in der das Verseifungsgemisch in dünnen Einzelströmen auf einem Zickzackweg mit erhitzten Oberflächen unter Aufrechterhaltung von gleichem Druck u. gleicher Temp. in Berührung gebracht wird. Die Vorr. besteht aus zwei Heizelementen. Wenn jede dieser Röhren 900 l faßt, kann man 5000—6000 kg Neutralfett in 24 Stdn. verseifen. (E. P. 320 331 vom 4/4. 1928, ausg. 7/11. 1929.)

Tomlinson (Rochdale) Ltd., England und James Noel Tomlinson, England, Vorrichtung zum Trocknen von Haushaltseife. Seife wird mittels mechan. Fördermittel horizontal durch eine erste Erhitzungs- u. Trocknungszone geführt, in der erhitzte Luft umläuft u. danach in weitere Erhitzungs- u. Trocknungsräume. Von dort gelangt die Seife in eine auf sie konditionierend (ausgleichend) wirkende Zone, in der Außenluft umläuft. Diese Luft wird weiter geleitet in die vorangegangenen Erhitzungs- u. Trocknungszonen. Die Seife durchläuft so verschiedene Ausgleichsräume (vgl. auch E. P. 324 459; C. 1930. I. 3119.) (E. P. 325 807 vom 25/10. 1928, ausg. 27/3. 1930.) Eng.

# XVIII. Faser- und Spinnstoffe; Papier; Cellulose; Kunststoffe.

—, Einiges über Kaltbleiche. Der Kaltbleiche muß eine h. Vorbehandlung vorausgehen, um einwandfreie Resultate zu erreichen. Nach der Bleiche wird abgesäuert u. gründlich mit unterschwefligsaurer Na-Lsg. nachgespült. (Dtsch. Färber-Ztg. 66. 444. 18/5. 1930.)

BRAUNS.

H. G. Smolens, Die Bleiche mit Wasserstoffsuperoxyd. Vf. bespricht kurz die Fortschritte u. Verbesserungen, die in der Baumwoll- u. Seidenbleiche durch Einführung des 100 Vol.-% ig. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> erzielt worden sind. Wichtig ist dabei die Einhaltung der richtigen Temp. u. Alkalinität. (Canadian Textile Journ. 47. No. 16. 21—22. 17/4. 1930.)

—, Das Bleichen von Baumwollstranggarn mit Chlorlauge. Es wird die Herst. einer Chlorkalklauge mit 2 g akt. Cl im Liter beschrieben u. das Bleichen von Baumwollstranggarn damit geschildert. (Dtsch. Färber-Ztg. 66. 444. 18/5. 1930.) Brauns.

wollstranggarn damit geschildert. (Dtsch. Färber-Ztg. 66. 444. 18/5. 1930.) BRAUNS.

—, Beitrag zur Lösung des Problems des Beschwerens von Seide. Das Phosphatieren von Geweben. Es wird an Hand einiger Skizzen eine Maschine zum Beschweren von Seidengeweben beschrieben. (Rev. univ. Soies et Soies artif. 5. 217 bis 219. Febr. 1930.)

BRAUNS.

Franz Weiß, Die theoretischen Grundlagen der Mercerisation. Vf. behandelt in einer kurzen Literaturzusammenstellung über die Arbeiten von Karrer, Herzog, Meyer u. Mark die theoret. Grundlagen der Mercerisation. (Leipziger Monatsschr. Textil-Ind. 44. 355—57. 1929.)

Brauns.

J. H. Skinkle, Kettemercerisation. Vf. bespricht die verschiedenen Stufen der Kettgarnmercerisation u. ihre Ausführung. (Canadian Textile Journ. 47. No. 16. 28—39. 17/4. 1930.)

BRAUNS.

Rotta, Ein neues Beschwerverfahren für Herrenstoffe, Kleiderstoffe, Mantelstoffe usw. Nach dem zum D. R. P. angemeldeten Beschwerverf. mit den Beschwersalzprodd. der Firma Theod. Rotta, Zwickau, lassen sich Beschwerungen von 10—15% auf Woll- u. Halbwollgeweben u. von bis zu 30% auf Baumwollgeweben erreichen. (Monatsschr. Textil-Ind. 45. 171. April 1930.)

Fred. Grove-Palmer, Feuersichermachen von Seide und Kunstseide. Geeignete Mittel sind Na-Phosphat u. -Wolframat, Borax u. Borsäure, NH<sub>3</sub>-Phosphat u. -Chlorid, Al-Acetat nach Phosphat, Al-Seifen. (Silk Journ. Rayon World 6. No. 71. 29. 20/4. 1930.)

A. N. Hay, Feuersichermachen von Kunstseidegeweben. Na- u. Sn-Wolframat werden als die geeignetsten Mittel bezeichnet. Auch Celluloseacetatlsg. kann benutzt werden. (Rayon Record 4. 431—33. 18/4. 1930.)

SÜVERN.

M. G. Minajew und J. H. Wright, Mottenfestmachen. Wolle besitzt eine große Affinität zu Silicofluoriden, die aus verd. Legg. aufgenommen werden. Diese Salze sind viel wirksamer als NaF. Verschiedene Methoden zur Best. der Wirksamkeit von Mottenschutzmitteln werden besprochen, weiter behandelt ist die Verwendung von Alkaloiden, N-haltigen Verbb. u. Thioharnstoffderivv. (Ind. engin. Chem. 21. 1187 bis 1195. Dez. 1929.)

C. Ricine, Untersuchung der Faktoren die bei der Entbastung von Naturseide mit Seife eine Rolle spielen. Bei der Entbastung spielen die Temp., die Dauer u. die Seifen mit ihrem Geh. an freiem Alkali die Hauptrolle. Es werden die physikal. u. chem Eigg. des Fibroins u. Serecins u. der Einfluß des W., der Seife, der Alkalinität, der Temp., der Dauer, der mechan. Behandlung u. des Auswaschens auf die Entbastung besprochen. (Rev. univ. Soies et Soies artif. 5. 411—15. März 1930.) Brauns.

Togo, Amerikanisches Zeitungspapier. Vf. bespricht die Untersuchungsorgebnisse von amerikan. Zeitungspapieren u. die Herst. desselben auf Grund der Arbeit von R. S. Kellogg (C. 1930. I. 2824). (Wehbl. Papierfabr. 61. 474 — 76. 12/4. 1930.)

Alf af Ekenstam, Das Problem des Bisulfitaufschlusses von Kiefernholz. (Vgl. Schwalbe u. Ekenstam, C. 1929. II. 955.) Durchtränkungsverss. an Fichtenholz u. Kiefernkern u. -splintholz mit Mg-Bisulfitlauge in Bombenröhren ergeben, daß Kiefer eine verhältnismäßig große Menge MgO aufnimmt, verglichen mit der aufgenommenen Menge SO<sub>2</sub>; Anreicherung von MgHSO<sub>3</sub> sowohl bei Kiefer als bei Fichte, aber Kiefer nimmt außerdem MgO auf, ohne die entsprechende Menge SO<sub>2</sub> zu addieren; Kiefernsplint steht dabei in der Mitte zwischen Kiefernkern u. Fichtenholz. Ein wesentlicher Unterschied zwischen dem Verh. von Kiefernkern aus der Stammitte oder dem harzreicheren Stammteil besteht nicht, letzterer wird aber sehwer durchtränkt. Werden Späne von schwed. Kiefernkern u. Kiefernsplint 48 Stdn. bei Zimmertemp. mit Barytwasser behandelt u. die filtrierten Lsgg. mit HCl versetzt, so fällt die beim Splintholz erhaltene Fällung sofort zu Boden, während die Kernholzlsg. sich auch bei 1 Monat langem Stehen nicht klärt. Bodensatz auch bei der Kernholzlsg., aber in geringerer Menge als bei der Splintholzlsg. Deutsches Splintholz liefert bei gleicher Behandlung höchstens eine schwache Trübung. Die bei der Barytbehandlung von schwed. Kiefernsplint erhaltene Fällung ist unl. in Ä. Harzgeh. des Kerns im unteren Stammteil höher, (Extraktionsmittel A.); der A.-Extrakt enthielt 97,5%, Ä.-l., 18,3% in 1% fortgeht. Solange der A.-l Teil des A.-Extrakts terpentinhaltig ist, ist er vollständig l. in PAe. Von Kiefernkern u. -splint aus dem unteren Stammteil v. der Stammitte, enthält nur der Kern des unteren Stammteiles außer W. bei 105° flüchtige Bestandteile. Bei wiederholter Behandlung von Kiefernholz mit NaHCO3 oder Na2SO3 können die Harzsäuren vollständig entfernt werden; Fällung der Säuren aus alkal. Lsg. mit Essigsäure nur teilweise; anschließender Zusatz von HCl gibt wieder eine Fällung von anderem Aussehen als die Essigsäurefällung. Besonders die HCl-Fällung ist zum großen Teil I. in Baryt- oder Kalkwasser. Bei Kochungen von schwed. Kiefernkern u. -splint in Bombenröhren oder Autoklaven schlechterer Aufschluß als bei deutschem. Kochung von Kiefernkern nur mit Bisulfit ergab dieselbe Ausbeute, wie die Kochungen von Kernholz, das zuerst mit 4% ig. SO2-Lsg. durchtränkt worden war; kein großer Unterschied der Kochungsergebnisse, trotzdem das mit SO2 behandelte Holz eine prozentual viel größere Menge Kochfl. aufgenommen hatte. Kochung von Kiefernkern mit Mn-, Zn- u. Ca-Bisulfit lieferte folgende Ausbeuten (Holz nicht aufgeschlossen): Mn 53,9%, Zn 54,4%, Ca 65,8%; bei Kochung von Kiefernsplint mit Mn-Bisulfit Ausbeute 46,5%, ungleichmäßiger Aufschluß. Der Farbe der Ablauge nach sind Zn- µ. Mn-Bisulfitkochungen ungeeignet, wahrscheinlich wegen des Zerfalls dieser Bisulfite unter Bldg. von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — Die Hauptursache der Nichtaufschließbarkeit von Kiefernholz nach dem gewöhnlichen Bisulfitverf. besteht darin, daß es der Lauge Basen entzieht, ohne in demselben Grade SO2 zu addieren. Eine gewisse Rolle spielt wahrscheinlich auch, daß das Kiefernholz im allgemeinen nicht so viel Kochfl. aufnehmen kann wie Fichtenholz; Vorbehandlung des Kiefernholzes mit 1. Salzen, Säuren oder Basen steigert die Fähigkeit der Aufnahme der Bisulfitlauge bedeutend. (Svensk Pappers-Tidning 33. 99—105. 139—41. 15/2. 1930.) KRÜGER.

Margot Dorenfeldt-Holtan und E. N. Holtan, Die Reaktionen des Schwefels im Sodahause der Sulfatzellstoffabriken. Nach Klason u. Segerfeldt entweichen 15% des S eines Sulfatzellstoffkochers als Methylsulfid u. Methylmercaptan. Beim Waschprozeß ist der Verlust an S nicht größer als derjenige der übrigen Salze. In der Ofenanlage erfolgt ein Sulfatzusatz in einem Verhältnis von S: Na = 1:0,659, trotzdem ergibt die Analyse der Schmelze nur ein Verhältnis von 1:0,143—0,234. Der Verlust an S ist also größer als der an Alkali u. ist in den Rauchgasen zu suchen. Alkali kann im Sodahaus nur als Flugasche verloren gehen, so daß der S-Verlust durch Best. des Verhältnisses von S: Na in der Schwarzlauge u. in der Schmelze berechnet werden kann. Verss. im Sodahaus der Zellstoffabrik Hurum, wo Proben vor u. nach dem Scheibenverdampfer, von der Schwarzasche, von der Schmelze u. von der gel. Schmelze genommen wurden, ergaben einen S-Verlust beim Koch- u. Kaustifi-

zierungsprozeß von 15,5%, 30% davon werden in den Scheibenverdampfern absorbiert u. zwar hauptsächlich als Flugasche, aber auch als SO<sub>2</sub> u. SO<sub>3</sub>. (Papierfabrikant 27. Verein der Zellstoff- und Papier-Chemiker u. -Ingenieure 597—99. 1929.) Brauns.

-, Cellulose, die für die Herstellung von Kunstseide geeignet ist. Vf. behandelt ausführlich die Anforderungen, die an einen guten Kunstseidenzellstoff zu stellen sind, u. beschreibt die Untersuchungsmethoden zur Best. des Feuchtigkeitsgeh., der Quellfähigkeit, des  $\alpha$ -Cellulosegeh., der  $\beta$ - u.  $\gamma$ -Cellulose, die Best. der Cu-Zahl, der Viscosităt u. des Harzgeh. (Rev. univ. Soies et Soies artif. 5. 393-405. März 1930.) BRAUNS.

M. Baradelli, Diskussion über die Verfahren zur Herstellung von Acetylcellulose. Vf. bespricht die Verff. von Barthelemy zur Herst. von Acetylcellulose, besonders den Einfluß der Qualität der Cellulose auf die Acetylierung, den Einfluß der Rk.-Führung auf die Veresterung, der Celluloseschwefelsäureester auf die Qualität des Celluloseacetats, die für die Acetylierung verwendete Apparatur u. das Koagulationsbad. (Rev. univ. Soies et Soies artif. 5. 185—93. Febr. 1930.)

Brauns.

H. L. de Leeuw, Die Fabrikation der Kunstseide. Das Spinnen von Viscose. Es wird kurz die Herst. der Viscose, die Verwendung von Baumwolle, die Regeneration der Preßlauge, die Herst. des Fadens, an Hand zahlreicher Abbildungen die verschiedenen Arten von Spinnpumpen, Filtern, Spinndüsen, die verschiedenen Arten von Spulen u. Maschinen zum Spinnen auf Spulen u. in Zentrifugen beschrieben. (Technique mod. 22. 297—305. 1/5. 1930.)

Brauns.

V. Cosne, Das Reifen der Viscose. Nach Schilderung der chem. Vorgänge beim Reifen der Viscose bespricht Vf. die vier Best.-Methoden des Reifegrades, nämlich die durch Titration mit NaCl, mit NH, Cl, durch Titration mit 1/10-n. J-Lsg. u. durch Best. des noch in der Viscose chem. gebundenen S. (Rev. univ. Soies et Soies artif. BRAUNS.

5. 385-93. Mārz 1930.)

D. Krüger, Über Acetatseide. (Vgl. C. 1930. I. 1463.) Vortrag. Vf. gibt einen Überblick über die wirtschaftliche Lage der Acetatseidenfabrikation, bespricht an Hand des zurzeit vorliegenden Zahlenmaterials die Vor- u. Nachteile der Acetatseide gegenüber anderen Kunstseidenarten u. behandelt sodann die wichtigsten Probleme der Acetatseidenherst. (Papierfabrikant 28. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure 1—8. 5/1. 1930. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. physikal. Chem. u. Elektrochem.)

Fritz Ohl, Fortschritte bei der Herstellung von Acetatkunstseide. Vf. bespricht kurz einige Fortschritte im Trocken- u. Naßspinnverf. von Acetatkunstseide. (Chem.-Ztg. 54. 202. 12/3. 1930.)

James Scott, Cuprammoniumkunstseide. Einige mikroskopische Beobachtungen und Prüfungen. Erhitzt man die Enden von Cu-Seidefäden, so schmelzen sie zu einer Kugel u. die anliegenden Fadenteile krümmen sich. Erhitzt man weiter, bis die Kohle verbrannt ist, so zeigen sich feine Krystallsplitter. Sie sind vermutlich als solche im Faden vorhanden, dadurch erklärt sich die Festigkeit des gestreckten Fadens. Mkr. Bilder. (Silk Journ. Rayon World 6. No. 71. 39-40. 20/4. 1930.)

J. Bodewig, Anlagen zur Wiedergewinnung von flüchtigen Lösemitteln und Dämpfen in Kunstseidefabriken. Es werden an Hand einiger Abbildungen Anlagen zur Wiedergewinnung von flüchtigen Lösungsmm. bei der Kunstseidenfabrikation beschrieben. BRAUNS. (Kunststoffe 20. 101-05. Mai 1930.)

-, Ebonit in der Kunstseidenindustrie. In allen Fällen, wo Widerstandsfähigkeit gegen die Wrkg. von Alkalien u. Säuren erforderlich ist, kann Ebonit als passendes Material verwendet werden. Es werden die Verwendungsmöglichkeiten dieses Ma-477. 2/5. terials in der Kunstseidenindustrie besprochen. (Rayon Record 4.

-, Die Herstellung von transparenten Folien, die unter dem Namen transparente Papiere verkauft werden. Es wird die Herst. der Alkalicellulose u. der Viscoselsg. zur Herst. der Viscosefilme beschrieben. (Rev. univ. Soies et Soies artif. 5. 201-05. 405—11. Febr. 1930.)

Albert H. Grimshaw, Wasser, die billigste aber am meisten gebrauchte Chemikalie in der Textilindustrie. Vf. behandelt die Best. der Härte des W. u. ihre Beseitigung, die Best. des Fe im W. u. seine Enteisenung, die Best. der Alkalinität u. Acidität, die Best. der Alkalinität u. Acidität, die Prüfung auf sonstige Salze u. die für die W.-Reinigung notwendigen Chemikalien. (Canadian Textile Journ. 47. No. 16. 23—26. 17/4. 1930.)

BRAUNS. E. Sutermeister und L. W. Porter, Neue Wege in der Papierprüfung. Vff. beschreiben drei neue Methoden zur Prüfung von Papier. Zur Entfernung von wasserdichten Imprägnierungen mit mit Formaldehyd gehärtetem Casein wird das Papier in eine Lsg. getaucht, die 1,5—2 g Trypsin u. 25 ccm 0,1·n. NaOH im Liter enthält. Nach 2-std. Stehen bei 40° läßt sich dann der Überzug leicht von dem Papier entfernen. Statt Trypsin kann man auch Pepsin verwenden, jedoch ist letzteres nicht so wirksam. — Zur qualitativen Best. von Leim bei Ggw. von Casein wird von der Tatsache Gebrauch gemacht, daß die Formaldehydverb. des Leims beim Kochen mit verd. HCl leicht aufgespalten wird, während die des Caseins beständig ist. Zur Ausführung der Methode wird die zu untersuchende Papierprobe über Nacht mit gasförmigem Formaldehyd behandelt, bis beim Kochen mit W. mit Ammonium-nolybdat kein Nd. mehr auftritt. Dann werden 0,5—1,0 g von dem so vorbehandelten Papier 2 Min. mit 15—20 ccm HCl (1 Vol konz. HCl u. 4 Voll. W.) gekocht, die Fl. abgegossen, gegen Phenolphthalein leicht alkal. gemacht u. mit HCl genau neutralisiert. Dann wird filtriert u. Ammoniummolybdat zugegeben. Die Entstehung eines Nd. zeigt die Ggw. von Leim an. Vff. hoffen, diese Methode zur quantitativen Best. von Leim neben Gelatine ausarbeiten zu können. — Zur Best. der Festigkeit von Papier in der vertikalen Richtung zur Papieroberfläche verfahren Vff. folgendermaßen: Zwischen zwei genau 1 Quadratzoll großen Messingblöcken, die zum Einspannen in den Schopperschen Festigkeitsprüfungsapp. mit Haken versehen sind, wird mit Wasserglas die zu prüfende Papierprobe aufgeklebt u. über Nacht trocknen gelassen u. in gewöhnlicher Weise im Schopperapp. geprüft. Überschuß an Natriumsilicat ist zu vermeiden, die Trockendauer muß konstant gehalten werden. (Paper Trade Journ. 90. No. 12. 73—74. 20/3. 1930. Cumberland Mills, Maine.) Brauns.

James Strachan, Die Beziehungen der Berstfestigkeit zu der Reißfestigkeit. Vf. prüft die theoret. u. prakt. Grundlagen der BERGMANschen, der CARSON- u. DALENschen Formel für die Reiß- u. Berstfestigkeit nach u. kommt zu folgendem Schluß: Die Bergmansche Formel Reißfestigkeit in m = 1,000 Berstoberfläche hat keine genügende theoret. Grundlage u. ist für die Praxis unbrauchbar. Carsons Formel T = BR/2 u. Dalens  $T = Br^2 + h^2/4h$  sind auch in prakt. u. theoret. Beziehung ungenügend. Hauptsache ist die Berechnung eines Faktors v, der Gleichförmigkeitsfaktor oder Homogenitätsindex, welcher den Grad der Änderung von nicht homogenem Papier im Vergleich zu theoret. homogenem Papier angibt.  $v=B\,r/2\,T$ , worin r der Radius der Prüffläche ist. Dieser Faktor ändert sich von 0,3—0,7 u. ist für normal feste Papiere ungefähr 0,5 u. für die vollkommene Homogenität ist v=1. Wie die prakt. Beobachtungen zeigen, umfaßt v zwei wichtige Elemente, nämlich die Faserlänge u. die Kohāsion der Fasern. Die Festigkeit ist proportional dem Quadrat der Faserlänge u. der Kohäsion oder der Bindung der Fasern, die entweder durch die kolloidale Adhāsion oder durch Gelatineleimung hervorgerufen wird. v=L+k, worin L die Faserlänge u. k der Faktor der Kohāsion ist. K=v-L u.  $k\times 100/v$  ist die prozentuale Kohāsion. Je länger die Faserlänge eines Papieres u. je mehr die Fasern durch Kohäsion zusammengehalten werden, um so meh. nähert sich v der Einheit oder den Bedingungen der vollkommenen Homogenität. Die Theorie der obigen Gleichungen zeigt, wie der Mangel an homogener Struktur Abweichung von der theoret. Formel  $T=B\,r/2$  hervorruft auf Grund der Tatsache, daß die Zerrungen in der Prüffläche sowohl in der Peripherie als auch in radialer Richtung verlaufen u. daß die erste Berstlinie von wesentlich kleiner als ein Durchmesser bis kleiner als der ganze Umfang sein kann. Die in der Arbeit auf Grund der Beobachtungen der Reißfestigkeit, Berstfestigkeit u. der Faserlänge angeführten Berechnungsmethoden geben ein Mittel zur Unters. des Grades der Kohäsion, die durch die Papiermacheroperationen hervorgerufen u. durch die Berstprüfung ermittelt wird. Die Berstprüfung von Papieren ist allgemein üblicher als die Reißfestigkeitsprüfung, da sie den Bedingungen der Praxis näherkommt. Aber eine Verb. beider Prüfungen mit der Berücksichtigung der Faserlänge befestigt den vom Vf. wiederholt vertretenden Standpunkt, daß die höchste Kunst des Papiermachens in der Herst. eines Papierblattes liegt, das mit der größten Faserlänge die größte Verfilzung der Fasern verbindet, oder das mit dem größten Grad der Verb. der Fasern die geringste Zerstörung der Faserstruktur vereinigt. (Paper-Maker 79. 498-502. 512. 1/5. 1930.) Brauns.

Oranienburger Chemische Fabrik Akt.-Ges., Berlin-Charlottenburg, Appretieren von Faserstoffen. Man behandelt Garne aus Seide oder Kunstseide mit in W. l.

oder mischbaren Emulsionen von trocknenden Ölen. Man emulgiert Leinöl oder Firnis u. ein Siccativ mit W. mit Hilfe eines Emulgierungsmittels, wie Seife, sulfonierten Ölen, acetylierten, sulfonierten Fettsäuren, Sulfonsäuren von aromat. KW-stoffen, usw. Man vermischt z. B. Leinölfirnis mit der Fettsäure des Kokosnußöls u. emulgiert unter Zusatz von KOH, die Mischung rührt man in eine wss. Gelatinelsg. Das Prod. liefert mit W. eine beständige Emulsion. (E. P. 320 018 vom 30/9. 1929, Auszug veröff. 27/11. 1929. Prior. 29/9. 1928.)

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a M, Mittel zum Feuerfestmachen, hergestellt unter Zusatz einer alkylierten oder aralkylierten aromat. Sulfonsäure oder deren Salze - Z. B. werden zu 90 Teilen NH4Cl zugegeben 10 Teile benzylnaphthalinsulfonsaures Ammonium, das erhalten wird aus 1 Mol. Naphthalin, 1 Mol. Benzylchlorid, 2 Moll. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. durch Neutralisieren mit NH<sub>3</sub>. Das feuerfest zu machende Material, z.B. Holz, wird in eine 20% ig. Lsg. eingetaucht oder Gewebe wird mit einer

10—20% ig. Lsg. befeuchtet, z. B. durch Bürsten. (E. P. 326 253 vom 10/12. 1928, ausg. 3/4. 1930. Prior. 10/12. 1927.)

M. F. MÜLLER.

Westinghouse Electric & Mfg. Co., übert. von: Gerald H. Mains, Wilkinswestinghouse Electric & Mig. Co., doerd. von: Gerand H. Mains, whensburg, V. St. A., Imprägniermittel. Ein zu Imprägnierzwecken geeignetes Harz wird durch Kondensation von sauren Teerölen, die Xylenol enthalten, CH<sub>2</sub>O u. einem trocknenden Öl hergestellt. — Z. B. werden 194 Teile saures Teeröl, welches einen Geh. von 75% m,p. Kresol u. 20—25% Xylenol besitzt, 60 Teile m,p. Kresol, 26 Teile chines. Holzöl oder Leinöl u. 200—250 Teile 37% ig. CH<sub>2</sub>O 23/4 Stdn. unter Rückfluß auf 90—95° erhitzt. Dann dest. man im Vakuum, dickt die M. durch 1-4-std. Erhitzen auf 100-120° ein u. löst in einem Gemisch von etwa 75°/0 Bzl. (oder Toluol oder Xylol) u. 25% A. (oder Methyl- oder Propylalkohol). Zweckmäßig gibt man noch Furfurol, Diäthylphthalat oder Trikresylphosphat als Plastifizierungsmittel zu. Ein so erhaltener Lack besteht z. B. aus  $60^{\circ}/_{0}$  Harz,  $22^{\circ}/_{0}$  Bzl.,  $8^{\circ}/_{0}$  A. u.  $10^{\circ}/_{0}$  Furfurol. Er erhält gegebenenfalls noch einen Zusatz von weniger als  $^{1}/_{2}^{\circ}/_{0}$  Hexamethylentetramin, Paraformaldehyd oder Furfuramid als Härtungsmittel. Mit dem Lack werden Faserbahnen imprägniert. Dann wird geschichtet u. unter Druck u. Hitze gehärtet. (A. P. 1730 857 vom 6/8. 1927, ausg. 8/10. 1929.) NOUVEL.

J. L. Hankey, Manchester, Chromieren von Fasern. Man beizt die pflanzliche

Faser oder Seide mit Alkalichromaten oder -bichromaten u. einer Sulfoxylatverb. in Abwesenheit von NH<sub>3</sub>; es werden erhöhte Mengen von Cr absorbiert, die behandelte Faser wird feuersicher; die Faser wird dann mit bekannten feuersichermachenden, wasserlöslichen Verbb., wie (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, wolframsaurem Na, Borax oder Borsäure getränkt. Man behandelt trockne, gebleichte Baumwolle mit einer Lsg. von Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, NaOH u. Formosul, dämpft mit feuchtem Dampf, spült u. trocknet. (E. P. 324 358 vom 24/10. 1928, ausg. 20/2. 1930.)

E. Böhm, Wien, Verfilzen von Wolle. Das in dem Hauptpatent beschriebene Verf. zum Behandeln von Haaren mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, wolframsaurem Na u. geringen Mengen Säuren

wird auf Wolle oder Wollabfälle angewendet. (E. P. 323 944 vom 4/2. 1929, ausg. 6/2. 1930. Zus. zu E. P. 285028; C. 1928. I. 2678.)

Henry Dreyfus, England, Behandeln von Naturseide enthaltenden Stoffen mit alkalischen Flüssigkeiten. Die Alkalibehandlung wird in Ggw. von Celluloseacetat oder eines andern Celluloseesters als Schutzstoff für die Naturseide durchgeführt. (F. P. 677 262 vom 24/6. 1929, ausg. 6/3. 1930. E. Prior. 9/7. 1928.)

ENGEROFE.

A. Gárdos, Budapest, Herstellung von Druckpapier, dad. gek., daß man Papierabfälle unter Erwärmen mit 21/2-30/0ig. NaOH solange behandelt, bis das Papier in Fasern zerfällt, dann wird der Papierbrei in Holländern gewaschen, bei 70-80° mit Chlorkalk gebleicht u. in bekannter Weise weiterverarbeitet. (Ung. P. 95 999 vom 9/8. 1927, ausg. 15/11. 1929.)
G. KÖNIG.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Paul Nawiasky, Ludwigshafen a. Rh., und Julius Müller, Mannheim), Verfahren zur Herstellung eines mit Kennzeichen verschenen Papiers, dad. gek., daß ihm mehrere Körper, die in ultravioletten oder anderen unsichtbaren Strahlen in mindestens zwei verschiedenen Farben aufleuchten, insbesondere in gemusterter Form einverleibt werden. Zur Kennzeichnung von anderem als zur Herst. von Banknoten u. Wertpapieren benutzten Papier werden diesem die Körper in solcher Menge einverleibt, daß die Papierstruktur keine wesentliche Änderung erfährt, also z.B. nicht vollständig bedeckt wird. Außer den bekannten anorgan. Stoffen, wie Ba-Pt-Cyanür, ZnS, Uransalzen u. dgl. eignen sich organ. Stoffe, insbesondere bestimmte höhere KW-stoffe, wie Anthracen u. seine Derivv., salicylsaure Salze oder andere aromat. Oxyverbb. Die leuchtfähigen Papiere können z.B. für Reklamezwecke dienen. Durch Anwendung verschiedener Körper erhält man in verschiedenen Farben leuchtende Muster, z.B. mit Pyren einen blauen, mit Chlorbenzanthron einen gelben Leuchteffekt. (D. R. P. 497 037 Kl. 55f vom 18/8. 1926, ausg. 1/5. 1930.)

M. F. MÜLLER.

Paul Steuer, Berlin-Steglitz, Verfahren zur Herstellung von gegen mechanische Fälschung gesicherten Schriftstücken, Wertpapieren oder dgl., gek. durch Verwendung langfaserigen, schwach geleimten Papiers, welches Radierverss. durch auffällige Beschädigung der Papieroberfläche sofort erkennen läßt. Eventl. wird das Papier mit einem Untergrund u. zum Schutze gegen chem. Fälschung mit Chemikalienzusätzen versehen. (D. R. P. 497 178 Kl. 55f vom 22/7. 1927, ausg. 6/5. 1930.) M. F. MÜLLER.

S. Svensson, Schweden, Verfahren zum Füllen von Zellstoffkochern mit Holzschnitzeln, darin bestehend, daß durch ein Bodenventil ein Luftstrom gesaugt wird, der ein schnelleres u. festeres Füllen des Kochers verursacht. (Schwd. P. 64 306 vom 3/2. 1926, ausg. 13/12. 1927. Zus. zu Schwed. P. 62460; C. 1926. II. 2367 [A. P. 1593147].)

M. F. MÜLLER.

S. Svensson, Schweden, Verfahren zum Füllen von Zellstoffkochern mit Holzschnitzeln, darin bestehend, daß ein Gitter eingebaut ist, das ein Entweichen der Luft beim Füllen gestattet, aber die Holzschnitzel zurückhält. (Schwd. P. 64 307 vom 12/2. 1926, ausg. 13/12. 1927. Zus. zu Schwed. P. 62460; C- 1926. II. 2367 [A. P. 1593147].)

M. F. MÜLLER.

Ramar Syndicate Inc., Norfolk, V. St. A., Verfahren zur Herstellung von Zellstoff durch Kochen von pflanzlichen Faserstoffen, wie Holz, Stroh, Rohr, Schilf, mit einer neutralen Salzlsg. u. nachfolgender Zerkleinerung, gekennzeichnet durch die Verwendung einer weniger als  $4^{0}/_{0}$  Salz enthaltenden Lsg. l. Sulfate unter Ausschluß von Al- u. Zn-Sulfat, gegebenenfalls mit Zusätzen von Nitraten oder Chloriden der Alkalien oder alkal. Erden. — Birkenholz wird in Späne von ca. 1,3 ccm Inhalt geschnitten, in einen Korb gefüllt u. in einem Eisenkocher mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lsg. 1 Stde. bei 7 at gekocht, wobei auf 10 kg Späne 60 l einer Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lsg. mit 1,4°/<sub>0</sub> Geh. verwendet werden. Nach der Behandlung im Kollergang mit W. wird die M. 1 Stde. zunächst bei gehobener u. allmählich gesenkter Walze geholländert u. abgesiebt. (D. R. P. 494 645 Kl. 55 b vom 30/4. 1926, ausg. 26/3. 1930.)

Bradley-Mc Keefe Corp., New York, übert. von: Linn Bradley, Montclair, New Jersey, und Edward P. Mc Keefe, Plattsburg, New York, Aufarbeitung der Ablaugen, die beim Kochen von Holz mit Natronlauge und Schwefelnatrium anfallen, durch Zusatz von gefälltem CaCO<sub>3</sub>, Trocknen u. Erhitzen resp. Verbrennen unter reduzierenden Bedingungen auf solche Temp., bei denen CaCO<sub>3</sub> in CaO übergeführt wird. Durch Aufnehmen des Rückstandes in W. wird eine Lsg. von NaOH u. Na<sub>2</sub>S erhalten, die wieder zum Kochen verwendet wird. An Hand einer schemat. Zeichnung ist der Gang des Verf. beschrieben. (A. P. 1743 080 vom 22/3. 1926, ausg. 7/1. 1930.)

Heinrich Hampel, Bernburg a. S., Verfahren zur Reinigung von cellulosehaltigen Alkaliabfallaugen unter Verwendung von Strontium- oder Bariumoxyd bzw. -hydroxyd, 1. dad. gek., daß man die zu reinigende Lauge mit Strontium- oder Bariumoxyd bzw. -hydroxyd sättigt oder übersättigt, den gebildeten cellulosehaltigen Nd. abtrennt u. sodann die noch in Lsg. verbliebenen Erdalkaliverbb. z. B. durch Fällung mit Alkalicarbonaten oder -sulfaten aus der Lauge abscheidet u. abtrennt. — 2. dad. gek., daß man die Oxyde bzw. Hydroxyde des Strontiums u. Bariums in fester Form in die zu reinigende Lauge einträgt. (D. R. P. 497 396 Kl. 29 b vom 6/3. 1927, ausg. 7/5. 1930.)

Heinrich Hampel, Bernburg a. S., Verfahren zur Reinigung von cellulosehaltigen Alkaliabfallaugen durch Sättigen oder Übersättigen der zu reinigenden Lauge mit Strontium- oder Bariumoxyd bzw. -hydroxyd, Abtrennen des gebildeten cellulosehaltigen Nd., Ausscheiden u. Abtrennen der noch in der Lauge verbliebenen Erdalkaliverbb., dad. gek., daß man die von dem cellulosehaltigen Nd. befreite Lauge abkühlt u. das auskrystallisierte Strontium- oder Bariumoxyd bzw. -hydroxyd abtrennt. (D. R. P. 497 397 Kl. 29 b vom 29/3. 1927, ausg. 9/5. 1930.) ENGEROFF.

Maurice Leon, England, und Harben's (Viscose Silk Manufacturers) Ltd., England, Herstellung von Kunstseide, insbesondere von Viscoseseide, mittels Leim oder Schlichte enthaltenden Fällbädern. Die Fäden werden nach dem Spinnen gewaschen,

um Säuren u. Salze zu entfernen u. danach getrocknet. Man erhält, auch ohne daß die übliche Verzwirnung vorgenommen wurde, innig untereinander gebundene Fäden. Nach dem Waschen des verwebten oder verstrickten Textilgutes erzielt man ein sehr griffweiches Garn. (E. P. 325 617 vom 6/12. 1928, ausg. 20/3. 1930.) ENGEROFF.

N. V. Nederlandsche Kunstzijdefabriek, Holland, Herstellung von Viscoseseide großer Zugfestigkeit. Man verwendet ein Fällbad mit mindestens 30% Sulfosäuren aromat. KW-stoffe u. erhält verfahrensgemäß Fäden mit 2—3 g pro Denier Naßfestigkeit u. 4—5 g pro Denier Trockenfestigkeit. (F. P. 678 311 vom 11/7. 1929, ausg. 21/3. 1930. Holl. Prior. 8/6. 1929.)

Great Western Electro-Chemical Co., übert. von: Wilhelm Hirschkind, Pittsburgh, Californien, Darstellung von Alkalixanthogenat aus A., Alkalilauge u. CS<sub>2</sub>. Um die Ausbeute an Xanthogenat zu erhöhen, wird nach Abtrennung des ersten Nd. zur Mutterlauge eine konz. Alkalilauge, z. B. bei der Darst. von K-Xanthogenat wird konz. Natronlauge zu der Mutterlauge zugegeben, wobei noch weitere Mengen Xanthogenat ausgefällt werden. Z. B. fallen zunächst 60% Xanthogenat aus, aus der Mutterlauge werden weitere 20% ausgeschieden. Die Abfalllauge wird für Schaumschwimmverf. benutzt. (A. P. 1753 787 vom 28/11. 1924, ausg. 8/4. 1930.) M. F. Mü.

British Enka Artificial Silk Co. Ltd., London, übert. von: N. V. Nederlandsche Kunstzijdefabriek, Holland, *Viscosefällbäder*, die Magnesiumsulfat enthalten. Die Konz. an MgSO<sub>4</sub> wird dadurch konstant gehalten, daß man MgCO<sub>3</sub> u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dem Fällbad zufügt. (E. P. 325 763 vom 28/5. 1929, ausg. 20/3. 1930. Holl. Prior. 9/4. 1929.)

Algemeene Kunstzijde Unie N. V., Holland, Aluminiumspinntopf mit flachem Boden, dad. gek., daß der gezogene, mit einem kreisförmigen Bodenausschnitt versehene Topf auf dem Boden eine bis zur zylindr. Wand des Topfes reichende u. an dem Topfboden befestigte säurefeste Versteifungsplatte trägt, die, zusammen mit dem den Bodenausschnitt durchgreifenden Fuß, ein Stück bildet. (D. R. P. 494 952 Kl. 29 a vom 4/8. 1927, ausg. 31/3. 1930. Holl. Prior. 15/7. 1927.) ENGEROFF.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, Herstellung von Korkderivaten, dad. gek., daß man unvorbehandelten Naturkork in einem indifferenten Medium suspendiert u. nach einem der für Cellulose vorgeschlagenen Verff. organ. oder anorgan. Säureradikale in ihn einführt. (D. R. P. 495 957 Kl. 12 o vom 9/6. 1927, ausg. 12/4. 1930.)

K. Mottl, K. von Székely und H. Steiner, Budapest, Kunstholz, dad. gek., daß man Zement, Sägespäne u. NaCl mit W. zu einer knetbaren M. vermischt, in Formen gießt u. dann preßt. Nach ca. 4-wöchigem Trocknen ist das Kunstholz verwendbar. Es läßt sich sägen, polieren, hobeln etc., es ist beständig gegen Feuer u. Frost, fault nicht u. zieht keine Feuchtigkeit an. (Ung. P. 95706 vom 1/2. 1928, ausg. 2/12. 1929.)

G. König.

Société Française "Fabrikoid", Seine, Frankreich, Herstellung von Kunstleder. Zur Erzeugung eines hohen Glanzes preßt man auf die Oberfläche des Kunstleders einen Film aus Celluloseacetat, Celluloid usw. w. oder k. auf. (F. P. 675 145 vom 10/10. 1928, ausg. 6/2. 1930.)

Leon Lilienfeld, Wien, Behandeln der pflanzlichen Faser. Man behandelt Garne oder Gewebe aus pflanzlicher Faser mit einem eine CSS-Gruppe enthaltenden Cellulosederiv., aus dem die Cellulose regeneriert werden kann; die Faser wird vor, während oder nach dem Niederschlagen der Cellulose mit einem Schrumpfungsmittel behandelt. Die behandelte Faser erhält den Griff u. die Elastizität von Wolle oder Leinen, eine erhöhte Widerstandsfähigkeit gegen Waschen u. Reiben. Man überzieht das Gewebe mit einer mit geringen Mengen NH3, Anilin oder NaOH neutralisierten Lsg. von Cellulosexanthogensäure u. regeneriert die Cellulose durch Erhitzen, Dämpfen oder Fällen; als Schrumpfmittel verwendet man Alkalien, Alkalisulfide, organ. Sulfoniumhydroxyde, quaternäre Ammoniumbasen, Guanidin, H2SO4, HNO3, H3PO4, HCl. Das Verf. eignet sich zur Herst. von Kunstleder. (E. P. 320 062 vom 2/7. 1928, ausg. 31/10. 1929.)

Philip Carey Mfg. Co., Ohio, übert. von: Albert C. Fischer, Chicago, Illinois, Herstellung von Decken- und Läufermaterial etc. aus Haar- u. Fasermaterial, wie Flachs, Hanf, Sisalfaser oder anderen pflanzlichen oder tier. Fasern, durch Überziehen mit bituminösem Material u. Verpressen, eventl. nach Zusatz eines Bindemittels. (A. P. 1743765 vom 5/5. 1926, ausg. 14/1. 1930.)

### XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

Andrews Allen, Der Weg der Kohlenaufbereitung. Darst. der in der letzten Zeit entwickelten Verff. zur Erzeugung einer gleichmäßigen u. heizkräftigen Kohle. (Mining and Metallurgy 10. 330—33. 1929)

BÖRNSTEIN.

B. F. Haanel, Der Stand der Tieftemperaturverkokung in Europa. Allgemeine Betrachtungen über Wert u. Erfolg der verschiedenen Methoden. (Gas Age-Record 64. 203—06. 214. 1929.)

BÖRNSTEIN.

David Brownlie, Der Busseyprozeβ der Tieftemperaturverkokung. Beschreibung des Busseyprozesses u. Abbildung der dafür benutzten Apparatur nach einer jüngst in Glenboig, Lanarkshire in Schottland errichteten großen Anlage. (Gas Age-Record 64. 141—42. 148. 150. 1929.)

BÖRNSTEIN.

W. R. Chapman, Der Pehrsonprozeβ für die Tieftemperaturverkokung der Kohle. Beschreibung des App., dessen wesentlicher Bestandteil ein eigentümlich konstruierter Trommeltrockner von großer Wirksamkeit ist. (Journ. Soc. chem. Ind. 48. Transact. 189—94. 1929.)

BÖRNSTEIN.

M. E. Schulz, Petroleumkoks und seine Verwendung. Aus wirtschaftlichen Gründen empfiehlt sich Pulverisierung für die Betriebsfeuerung mehr als Brikettierung für den Hausbrand. Es kommen Residuumkoks u. Non-Residuumkoks zur Anwendung, von denen letzterer wegen höheren Geh. an flüchtigen Bestandteilen schneller u. mit höherer Temp. verbrennt. Die Vorteile bei der Verbrennung des Kokses unter dem Dampfsessel (geringer Aschengeh. u. leichtere Entfernung derselben als bei Kohle) werden beschrieben, die Apparatur photgraph. abgebildet. Weitere Einzelheiten im Original. (Refiner and natural Gasoline Manufacturer 9. 55—57. Jan. 1930. Toledo [Ohio], Paragon Refinig Co.)

José Manuel Pertierra, Hydrierung einer Kohle. (Vgl. C. 1930. I. 147.) Eine astur. Gasflammkohle der Zeche Marie-Luise ergibt bei der Tieftemp.-Dest. 9% W., 12,2% Teer u. 71,8% Halbkoks, die Gasentw. erreicht ihr Maximum bei 460%. Durch Flotation mit Xylol-CCl<sub>4</sub>-Gemisch werden die Gefügebestandteile geschieden. Bei der Hydrierung der Kohle in einem rotierenden Stahlautoklaven mit 15% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Zusatz zur S-Bindung bestimmt Vf. aus der Druckänderung die H<sub>2</sub>-Absorption. Bei 398% wird noch kein direkt extrahierbares Öl erhalten. Bei 450% u. einem Anfangsdruck von 100 at wird eine Steigerung der Ölausbeute, aber auch der CH<sub>4</sub>-Bldg. mit zunehmender Erhitzungsdauer (bis zu 120 Min.) beobachtet. Die höchste angewandte Temp. von 480% ergibt bei 1 Min. Erhitzungszeit eine ca. 50% Erhöhung der Ölausbeute gegenüber den Verss. bei 450%, während bei 1-std. Erhitzung die Steigerung mit der Temp. nur gering ist. Das erste Maximum der Druck/Temp.-Zeitkurve der Hydrierung (bei ca. 280%) fällt mit dem Beginn der Gasentw. bei der Tieftemp.-Dest., das zweite (bei 324—352%) nahezu mit dem ersten Übergang von Öl bei der Tieftemp.-Dest. zusammen. Erhöhung des Anfangsdruckes von 64 auf 100 at bei 450% bringt bei 1 Stde. Erhitzung eine Steigerung der Ölausbeute um 87% mit sieh, bei 1 Min. Erhitzungsdauer ergibt eine Druckerhöhung von 75 auf 100 at nur 12% Mehrausbeute. Das spezif. Gewicht der Öle nimmt stets bei längerer Versuchsbedingungen stark, bei längerer Erhitzungsdauer werden an KW-stoffen reichere, an H<sub>2</sub> ärmere Gase erhalten. (Anales Soc. Espanola Fisica Quim. 28. 389—415. April 1930. Oviedo, Univ., Kohleinst.) R. K. Müller.

Fisica Quim. 28. 389—415. April 1930. Oviedo, Univ., Kohleinst.) R. K. MÜLLER.

Oscar Kausch, Patentierte Neuerungen auf dem Gebiete der Erzeugung, Reinigung usw. des Leuchtgases u. dgl. (Vgl. auch C. 1929. I. 959. 1070.) (Wasser u. Gas 20. 721—29. 15/4. 1930. Berlin.)

WOLFFRAM.

—, Gaswerksbetrieb mit Verwendung von Butan als Anreicherungsmittel. (Gas Age-Record 64. 275—79. 283. 1929.) WOLFFRAM.

S. E. Whitehead, Gastrocknung zu Portsmouth. Nach Begründung der Notwendigkeit u. der Vorteile einer Trocknung des Gases werden die Arbeitsbedingungen bei Verwendung von CaCl<sub>2</sub>-Lsg., die Apparatur, die Ergebnisse u. Erfahrungen im Laufe von fast 2 Jahren geschildert. (Gas Journ. 187. 133—35. 17/7. 1929.) WOLFFRAM.

Ernst Terres und Alfred Heinsen, Studien über das Burkheisersche Ammoniumsulfit-Bisulfitverfahren. III. Mitt. Kinetische Untersuchung der Oxydation von Ammoniumsulfit und Ammoniumbisulfit in wässeriger Lösung. (II. vgl. C. 1928. I. 866.) Vff. verfolgten kinet. die Oxydation von (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>- u. NH<sub>4</sub>HSO<sub>3</sub>-Lsgg. mit gasförmigem  $O_2$  unter Konstanthaltung der akt. M. des Salzes, bei  $(NH_4)_2SO_3$  auch derjenigen des  $O_2$ . Bei beiden Lsgg. ergab die Messung der Rk.-Geschwindigkeiten, daß mit wachsender Konz. die Oxydationsgeschwindigkeit äußerst stark abnimmt, da offenbar nur der in Lsg. dissoziierte Teil der Salze vorzugsweise in Rk. tritt. Der Temp.-Koeffizient der Rk.-Geschwindigkeit ist bei  $(NH_4)_2SO_3$ -Lsg. sehr klein, wesentlich größer bei  $NH_4HSO_3$ -Lsgg., besonders bei hohen Konzz., sehr günstig wirkt dabei die durch erhöhte Temp. verstärkte Dissoziation in den Lsgg. Bis 50° oxydiert konz. Bisulfitlsg. besser als neutrale Sulfitlsg., darüber erfolgt bei ersterer Zers. zu  $(NH_4)_2SO_4$  u. S unter intermediärer Bldg. von Thiosulfat. — Nur bei Bisulfitlsgg. steigerten Zusätze von Pb-Salzen als Katalysatoren die Oxydationsgeschwindigkeit um etwa  $10^{\circ}/_{\circ}$ . — Ausweislich der Messungen sind die Rkk. bzgl. des in Rk. tretenden  $O_2$  monomolekular, dagegen reagieren 2 Mole  $(NH_4)_2SO_3$  mit 1 Mol  $O_2$ . — Durch die Ergebnisse der Verss. wird die Bldg. des Burkheiser-Salzes völlig erklärt; die Oxydation zu Sulfat wäre in saurer Lsg. durchzuführen, da die Verhältnisse bzgl. der Partialdrucke der Lsgg. an  $NH_3$  u.  $SO_2$  für das fragliche Konz.-Gebiet sehr günstig liegen. — Durch eine Änderung des Sulfit-Bisulfitverf. von Burkheiser ließ sich festes  $(NH_4)_2SO_4$  als Enderzeugnis gewinnen, wenn die saure Bisulfitlsg. zu Bisulfatlsg. oxydiert, diese als Waschlauge für  $NH_3$  benutzt, dann nach Neutralisation wieder mit  $SO_2$  gesätt. wurde usf. (Gas- u. Wasserfach 72. 994—98. 1022—26. 1050—54. 1929. Braunschweig, Chem.-Techn. Inst. d. Techn. Hochsch.)

R. Nitzschmann, Die Oxydation des Kohlenoxyds durch Wasserdampf. Formelmäßige Berechnung der Gleichgewichtskonstanten zwischen 327 u. 2090° u. der Zus. des Erdgases nach einer 95—99°/0 ig. Umsetzung bei 327, 427 u. 452° für die Rk.:  $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2 + 10$  400 cal. (berechnet für ein- u. zweistufige Umsetzung). (Metallbörse 20. 5—6. 118—20. 15/1. 1930.) R. K. MÜLLER.

R. Nitzschmann, Der Wassergasprozeβ mit Sauerstoffzusatz. (Vgl. vorst. Ref.) Unter der Annahme, daß — bei reichlicher Dampfmenge — die Einstellung des Gleichgewichtes nur in der Dampfphase u. vollständig nach der Rk. CO +  $\rm H_2O \rightleftharpoons \rm CO_2 + \rm H_2$  erfolgt, werden die Gleichgewichtsverhältnisse des Wassergasprozesses mit Zusatz von  $\rm O_2$  ( $\rm O_2$ - $\rm N_2$ -Gemisch) u. die volumetr. Zus. der Gase berechnet. Es werden in zahlreichen Formeln u. Tabellen für die verschiedensten Verhältnisse Wärme-, Luft-, Sauerstoff-, Stickstoffbedarfszahlen u. die Zus. der trockenen u. feuchten Gase vor u. nach Entfernung von CO<sub>2</sub> rechner. ermittelt, u. schließlich noch theoret. Verbrauchsziffern für 1 kg NH<sub>3</sub> u. für 1 kg Methanol gegeben. (Metallbörse 20. 285—86. 397—99. 510—11. 566—67. 678—79. 847—48. 903—04. 958—59. 30/4. 1930. Aussig.) R. K. Müller.

R. Schmidt, Beitrag zur Oxydation von Schwefelwasserstoff zu Schwefel mit Hilfe von Braunkohlenkoks als Katalysator. Vf. prüfte die Fähigkeit verschiedener Koksarten, die Umsetzung von SH<sub>2</sub> mit Luft unter Bldg. von freiem S katalyt. zu beeinflussen, indem er einen Gasstrom von 18 l, der 28% SH<sub>2</sub> u. 72% Luft u. eine kleine Menge NH<sub>3</sub> (zur Rk.-Beschleunigung) enthielt, mit der Geschwindigkeit von 1,5 l je Stde. über 3,5—4 g des Kokses von 3—5 mm Korngröße leitete, u. nach jedem l Gas die Gewichtszunahme der Probe bestimmte. Die in % des Anfangsgewichts ausgedrückte Gewichtszunahme, als "spezif. Beladefähigkeiten" bezeichnet, war im Mittel: für A-Kohle 69, Grudekoks 28, Harbker Schwelkoks 27. Diese Größen änderten sich durch Erhitzen der Koksproben über ihre Herstellungstempp. folgendermaßen: Grudekoks, 4 Stdn. auf 800° erhitzt, 54; Harbker Schwelkoks, 4 Stdn. auf 800° erhitzt, 37; derselbe, 4 Stdn. auf 1200° erhitzt, 33. Weitere Erhöhung der Beladefähigkeit ergab sich durch Anätzen mit W.-Dampf oder CO<sub>2</sub> bei hoher Temp.: Grudekoks, mit CO<sub>2</sub> bei 800° behandelt, 62; Harbker Schwelkoks, mit CO<sub>2</sub> bei 800° behandelt, 64; Grudekoks, bei 800° mit W.-Dampf behandelt, 123; Harbker Schwelkoks, bei 800° mit W.-Dampf behandelt, 123; Harbker Schwelkoks, bei 800° mit W.-Dampf behandelt, 81. Die bei CO<sub>2</sub> u. W.-Dampf so verschieden starke Ätzwrkg beruht, wie sich nachweisen ließ, auf der verschiedenen Stärke des Abbrandes u. der damit zusammenhängenden Vermehrung des Aschengeh. Weitere Erwägungen u. Verss. führten dazu, die Asche u. in dieser den in HCl l. Teil, den Ca-Geh. als Träger der Beladefähigkeit zu erkennen. Das ließ sich experimentell bestätigen, indem Koksproben mit HCl extrahiert u. dann mit Ca-Acetat- oder -Nitratleg. imprägniert u. geglüht wurden. So wurden die folgenden Vergleichszahlen für die Beladefähigkeit erhalten: Harbker Schwelkoks, mit W.-Dampf geätzt, mit HCl extrahiert, mit CaO (aus Acetat) imprägniert, 95; Harbker Schwelkoks 27;

Harbker Schwelkoks, geglüht, 37; Harbker Schwelkoks, geglüht, mit CaO (aus Nitrat) imprägniert, 84. (Braunkohlenarch. 1930. Nr. 26. 12—24.)

BÖRNSTEIN.

Hermann Klein, Die Vorgänge beim Fleißner-Kohlentrocknungsverfahren für Lignite und ihre chemischen und physikalischen Grundlagen. Die Verss. des Vfs. gehen darauf hinaus, die Verteilung der W.-Abgabe aus der Kohle bei dem Fleissnerschen Trocknungsverf, auf die einzelnen Abschnitte des Prozesses u. die Abhängigkeit der W.-Abgabe von der angewandten Dampftemp., der zugeordneten Dampfspannung u. der Dauer der Druckerhitzung zu ermitteln. Es zeigte sich die Menge des in der Dämpfungsperiode fl. abgegebenen W. mit steigender Dampftemp. stark wachsend, die in der Entspannungsperiode verdampfte W.-Menge bis zu einem Maximum steigend, während die in der Lüftungsperiode abgegebene W.-Menge sich ständig vermindert, Die Hauptmenge des W. wurde von der untersuchten Kohle schon bei kurzer Dämpfungsdauer abgegeben, bei längerer Dauer war keine wesentliche Zunahme der Trocknung zu beobachten. Die Abgabe von fl. W. setzt sich über die vollständige Erwärmung der Kohle hinaus fort, u. ist erst nach etwa 180 Min. beendet. Theoret. wird die Abgabe von fl. W. als Folge der chem. Umwandlung der inneren Oberfläche (Capillarwände) der kolloidalen Kohlensubstanz nachgewiesen, u. der Mechanismus des neuen Phänomens durch capillarchem. Überlegungen zu erklären versucht. Chem. wird die wachsende Hydrophobie der Capillarwände durch allmählichen Übergang der enthaltenen Huminsäure in indifferentes Humin unter CO<sub>2</sub>-Abspaltung erklärt. Weiter bespricht Vf. die Schwindungserscheinungen im Zusammenhange mit den Erscheinungen bei der FLEISSNER-Trocknung u. die Ursachen der Erhaltung der Stückigkeit der Kohle, u. erörtert den Zusammenhang seiner Vers.-Ergebnisse mit Erdmanns Theorien über den genetischen Zusammenhang der Steinkohle mit der Braunkohle. (Braunkohle 29. 1-10. 21-30. 11/1. 1930. Donawitz [Steiermark], Vers.-Lab. d. Österreich. Alpinen Montangesellsch.)

- B. Saladini, Die Raffination von Schieferöl mit Silicagel und Bauxit. I. Vorl. Mitt. Vf. hat verschiedene Sorten Silicagel u. Bauxit als Raffinationsmittel u. zwar besonders als S-absorbierendes Agens geprüft. Beide Substanzen erwiesen sich als geeignet. Mit Silicagel konnte der S-Geh. um 70%, mit Bauxit um 50% herabgesetzt werden. Durch Rösten bei 200—500% läßt sich das gebrauchte Material in einer Weise regenerieren, daß es mit gutem Erfolg wiederverwendet werden kann. (Industria chimica 6. 1132—37. Dez. 1929. Turin, Inst. f. chem. Ind. am Polytechn.) Weiss.
- E. W. Rakowski und S. I. Ssokolow, Untersuchung des Thiophen- (Ichthyol-) öles aus Kaschpirschiefer. Mittels fraktionierter Dest. u. fraktionierter Fällung der methylalkoh. Lsgg. der Einzelfraktionen des Ichthyolöles aus Kaschpirer bituminösem Schiefer wurde der Geh. an S-, O-Verbb., Paraffinen, Naphthenen u. Olefinen bestimmt. Einzelheiten im Original. (Journ. angew. Chem. [russ.: Shurnal prikladnoi Chimii] 3. 81—89. 1930.)
- J. Dodonow und E. Ssoschestwenskaja, Zur Charakteristik der niedrigsiedenden Fraktionen des Schieferöles aus Wolgaschiefer. IV. Die Pyridinbasen. (III. vgl. C. 1928. I. 1246.) Das Schieferöl enthält ca. 1,1% Pyridin, also erheblich mehr als Steinkohlenteeröl. Die einzelnen Pyridinderivv. wurden als HgCl<sub>2</sub>-Salze isoliert. Das Öl enthält: Pyridin, α- u. β-Picolin, 2,4-, 2,6- u. 2,5-Lutidin. (Ber. Saratower Naturforscherges. [russ.] 3. Nr. 1. 18—27. 1929.)
- G. Stadnikow, Die Kohle und die Erdöle. Vf. untersuchte die Kohlen des dem Tscheremehowo-Vork. angehörigen Sumpfowyflözes, in dem pechähnliche, aus ligninhaltigem Material entstandene Kohlen neben Bogheadkohlen enthalten sind, u. schließt, daß beide unter sieh u. auch mit Koorongit u. mit Algenfetten, die für diesen das Rohmaterial bilden, verwandt sind. Koorongit, der durch Oxydation u. Polymerisation aus den Algen sieh bildet, ist seinen verseifbaren Bestandteilen nach den Bogheaden, seinem unverseifbaren Teil nach aber den Erdölen ähnlich. Lebten die Algen u. andere sehr fettreiche Mikroorganismen in süßem W. u. veränderten sich die aus ihnen entstandenen Sedimente in Anwesenheit von O, so bildeten sich Bogheadkohlen u. ihnen ähnliche brennbare Schiefer. In Salzwasser aber u. O-Abwesenheit, in einem mit H<sub>2</sub>S vergifteten Raume entstanden aus den Sedimenten der gleichen Mikroorganismen KW-stoffgemische u. andere unverseifbare Verbb., d. h. Erdöle. Wenn aber die am Meeresboden anaerob z. T. in Säuren u. unverseifbare Substanzen verwandelten Sedimente vom W. auf eine Sandbank oder das Ufer gespült wurden, gingen sie an der Luft durch das Koorongitstadium in eine Kannelkohle mit Einschlüssen von unverseif-

baren Ölen über (Kohlen aus Shropshire u. Flintshire). (Brennstoff-Chem. 10. 477—80. 15/12. 1929. Moskau, Lab. f. Kohlenforschung.)

BÖRNSTEIN.

Franz Langecker, Erdölhaltige Spuren in der Kohle. In einem Flöz der Pechkohlengrube Hausham (Oberbayern) sind wiederholt erdölartige Ausschwitzungen beobachtet worden, die nach Vf. beim Inkohlungsprozeß aus den in den Kohleschichten vorhandenen organ. Bestandteilen entstanden sind. (Petroleum 25. 1595—97. 27/11. 1929.)

- R. C. Osterstrom und C. R. Wagner, Prinzipien des Crackens in Dampfphase. Vff. haben, um die Gasbldg. beim Cracken in Dampfphase zu verfolgen, fertiges 426-Endpunktdest, unter nahezu den gleichen Bedingungen durch die Crackanlage gehen lassen wie Cabin Creek-Gasöl u. unter Berücksichtigung der JZ. feststellen können, daß sich der größte Teil der Crackgase erst durch Zers. des Crackgasolins bildet, daß also zu langes Verweilen des gebildeten Gasolins unter Crackbedingungen die Ausbeute erheblich verringert. Zusammenfassend wird festgestellt: Bis hinauf zu 2 at ist die einzige Wrkg. des Druckes (in Dampfphase), daß der Zeitfaktor wächst. - In einer bestimmten Zeit wird eine Rk., die die Temp. erhöht, auch das Verhältnis von fixem Gas zu Kraftstoffausbeute erhöhen. — Bei gegebener Rk.-Temp. wird ebenso durch Verlängerung der Zeit das Verhältnis von fixem Gas zur Kraftstoffausbeute erhöht. — Änderung der Zeit oder der Temp. zwischen 1050-1150° F. hat keinen Einfluß auf die Qualität der Destst., wenn man nicht die Zeit so klein wählt, daß die Rezirkulation das Verhältnis 6:1 überschreitet. — Die Dampfphasenrk. ist stark endotherm., erfordert daher hohe Wärmezufuhr, um die Cracktemp. konstant zu halten. — Änderung des Crackgutes bewirkt in Dampfphase eine relativ geringe Anderung im Prod., die jedenfalls viel geringer ist als beim Cracken in fl. Phase (d. h. bei niedrigerer Temp.). — Weitere Einzelheiten, Tabellen usw. im Original. (Refiner and natural Gasoline Manufacturer 8. Nr. 12. 59—63. Dez. 1929. Chicago, The Pure Oil Co.) NAPHTALI.
- C. E. Senseman, Cracken hochsiedender Steinkohlenteerphenole. Um im wesentlichen die hochsd. Phenole des Tieftemp.-Teeres in prakt. verwertbare niedrigsd. Prodd. umzuwandeln, wurden schott. Teerphenole von den bis 207° sd. Fraktionen durch Dest. befreit u. der Rückstand in einem näher beschriebenen u. abgebildeten App. nach DEAN u. JACOBS gecrackt. Es wurden so 25°/<sub>0</sub> niedrigsd. Phenole bei einfachem Cracken u. 36°/<sub>0</sub> im RECYCLING-Verf. erhalten. Die gesammelten Daten zeigen, daß eine Ausbeute von 25°/<sub>0</sub> bei 650° bei einer Beschickungsgeschwindigkeit von 3,33 ccm per Min. oder bei 700° mit einer solchen von 6,66 per Min. erzielt werden kann; sie zeigen ferner, daß Druck über dem der Atmosphäre die Gewinnung von niedrig sd. Phenolen nicht begünstigt. Kondensationsverss. mit diesen Phenolen zwecks Herst. von Harzen ergaben die Notwendigkeit, einen polymerisierend wirkenden Stoff, z. B. Hexamethylentetramin, zuzusetzen. (Ind. engin. Chem. 22. 81—83. Jan. 1930. Washington.)
- E. Retailliau und F. R. Lang, Die Ursache der Korrosion in Crackanlagen. An Hand von Verss. in Laboratorium u. im Betrieb suchten Vff. die Ursachen der Korrosion in Crackanlagen mit S-haltigem Rohgut zu ermitteln. Mittels einer näher beschriebenen Apparatur wurde der Einfluß von H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub> u. HCl auf Stahl u. Eisen untersucht, ebenso die Wrkg. von NaCl u. der Chloride von Mg. Es ergab sich, daß während des Crackens mehrere S-Verbb. freien S abspalteten, daß bei der Cracktemp. der freie S viel reaktionsfähiger ist als eine der anderen untersuchten Verbb. Während des Dämpfens der Anlage bilden sich H<sub>2</sub>S u. SO<sub>2</sub> u. ziehen durch Dampfrohre, Dephlegmator u. Rückfluß; jedoch bildet sich beim Dämpfen keine HCl, weil keine hydrolysierbaren Chloride anwesend sind. Vff. geben an, daß NaCl u. etwas Mg-Oxychlorid unter den Bedingungen beim Dämpfen nicht zersetzt werden. Die Hauptursache der Korrosion ist also der freie S oder S-Verbb., die H<sub>2</sub>S abgeben, der sich bei den angewandten Tempp. in H<sub>2</sub> + S zersetzt. (Oil Gas Journ. 28. Nr. 29. 120. 157. 158. 160. 162. 5/12. 1929. Shell Petrol. Corp. Wood River, Ill.)

Bormann, Zur Frage der Sicherheitstechnik bei Tankanlagen. Auf Grund der Zus. "Betriebsstofflagerung u. Meßapparate-Mineralöltransporte", Verlag f. Fachliteratur, Berlin W 62 u. an Hand eines Vortrages auf der 32. Hauptversammlung des Vereins Deutscher Revisionsingenieure, Dresden, Verlag Hermann Klokow, Berlin S 14, werden die gefahrenvorbeugenden App. (bei denen die Hohlräume mit Schutzgas oder W. gefüllt sind) vor den gefahrenbekämpfenden (die mit Flammendurchschlagssicherungen versehen sind) geschieden in ihre Anwendbarkeit hinsichtlich Vervoll-

kommnung der Sicherheitseinrichtungen u. der Wirtschaftlichkeit der Gesamtlagerung eingehend diskutiert. (Petroleum 26. 121—23. 22/1. 1930. Berlin.) NAPHTALI.

Alan W. Attwooll, Herstellung von Asphaltmastix. Vf. gibt die engl. Definitionen für Bitumen, Asphaltbitumen, Asphalt, Asphaltstein u. Asphaltmastix. Letzterer wird aus einer Mischung von gemahlenem Asphaltstein mit Naturasphalt oder "Flux" oder Rückstandsasphalt in der Wärme hergestellt u. in Blöcke gegossen. Das einzuhaltende Mischungsverhältnis hängt von den an die Konsistenz des Fertigproduktes gestellten Anforderungen ab; neuerdings wird auch Kalkstein u. Granit zugesetzt. Die für Asphalte üblichen Best.-Methoden werden erklärt; die Verwendungszwecke von Mastix werden aufgezählt, besonders wird auf den säurebeständigen Asphalt hingewiesen, dessen mineral. Anteil aus Silicaten besteht. (Journ. Soc. chem. Ind. 49. Transact. 181—87. 11/4. 1930.)

Donald Mc Donald, Erfahrungen mit Mastix in der chemischen Industrie. Vf. bespricht die Verwendung von säurebeständigem Asphalt für Tanks, Fußböden, Dachbedeckung usw. in chem. Werken. (Journ. Soc. chem. Ind. 49. Transact. 187—192. 11/4. 1930.)

FRIEDMANN.

Ewald Pyhälä, Die praktische Ausführung des Schwitzverfahrens bei der Paraffinfabrikation in theoretischer Beleuchtung. Der seinerzeit von Norman Henderson eingeführte sog. trockene Schwitzprozeß ist eine der wichtigsten Operationen der Paraffinherst. Die früher geübte Pressung von Bzn.-Paraffinmischungen führte nicht zu einem genügend ölfreien Paraffin. Vf. zeigt auf Grund prakt. Schwitzverss. (die in Tabellen aufgeführt sind) nebst Angabe der Temp.-Steigerungen bei verschiedenen Schwitzungen die prakt. u. theoret. Verhältnisse beim Schwitzprozeß. Es wird die Bedeutung der verschiedenartigen nadelförmigen Paraffinkrystalle für das trockene Schwitzverf. an Hand prakt. Verss. gezeigt. — Die verschiedene Abkühlung von Rohparaffinen, die eine Neigung zur Bldg. von klein- oder großkrystallinen Nadeln haben, wird dargelegt, dementsprechend auch die Wärmezustandsveränderungen in der Rohparaffinmasse bei der Abkühlung. Besonders eingehend wird die prakt. Ausführung des Schwitzens von Rohparaffin in nadelförmigen Krystallen behandelt u. durch Betriebsbeispiele erläutert. Es wird schließlich besonders betont, daß die für das Gelingen des Schwitzens wichtige Nadelkrystallisation der Rohparaffine sich beliebig beeinflussen läßt (vgl. Teknillinen Aikakanslehli, Helsingfors 1917). (Petroleum 26. 115—21. 22/1. 1930.)

E. R. Lederer und R. Beattie, Methoden zum Entparaffinieren von Schmierölen. Die Entw. der Luftfahrt, die ein Flugzeug innerhalb kurzer Zeit aus der gemäßigten in die k. Zone bringt, stellt entsprechende Anforderungen an die Eigg. des Schmieröls. Der Stockpunkt der nach neuen Verff. erhaltenen Öle liegt zwischen +20° F. (—6,67°) u. —10° F. (—23,33°). — Die Entparaffinierung der Schmieröldestst. für diese Zwecke geschieht 1. durch Zentrifugieren von Naphthalsgg. dieser Destst., die auf —50° F. (durch NH<sub>3</sub> Expansion) heruntergekühlt werden müssen; oder 2. nach dem Weir-Verf., das sieh der "fülter aids" aus Kieselgur zur glatten Filtration in Pressen bei entsprechend tiefen Tempp. bedient. Die Verff. werden im einzelnen beschrieben, u. Verss. zur Verbesserung der Methoden, sowie zur Lsg. damit zusammenhängender mechan. u. chem. Probleme erörtert, so z. B. die Frage nach geeigneten Lösungsmm. (statt Naphtha). (Oil Gas Journ. 28. Nr. 29. 115, 172, 175. 5/12. 1929. Texas Pacific Coal & Oil Co.) NAPH.

W. Engels, Imprägnierung von Grubenholz. Nach Schilderung der Ursachen der Zerstörung der Grubenhölzer u. der beiden Imprägnierungsverff. durch Tauchen u. durch Druck werden die für die Verss. angewandten Imprägnierungsmittel, das Basilit, Thriolith, Glückauf Basilit, Sublimat, Kochsalz u. Teer u. ihre schützende Wrkg. besprochen. Weitere Verss. über die Extrahierung durch Auswaschen der Imprägnierungsmittel, über die Zerstörung der Imprägnierungsmittel durch Fe, über die Lebensdauer der imprägnierten Hölzer u. den Einfluß der Imprägnierung auf den Widerstand des Holzes gegen Druck u. Biegung. Nach seinen Verss. kommt Vf. zu folgenden Ergebnissen: Das wirksamste Mittel zur Verhinderung der Zerstörung des Holzes ist die Imprägnierung unter Druck mit Stoffen, die das Wachstum von Pilzen verhindern. Mit Sublimat imprägniertes Holz hält 10 Jahre; die Imprägnierung mit Kochsalz ist schlecht, u. hat keinen großen Einfluß auf die Haltbarkeit. Der Teer verdankt seine schützende Wrkg. der Ggw. von Säuren, welche das Wachstum der Pilze verhindert, u. diese Wrkg. mimmt mit dem Verflüchtigen der Säuren ab. Die Imprägnierung mit Basilit oder Triolith gibt die besten Resultate u. bewirkt eine Lebensdauer der Hölzer von etwa 20 Jahren. Besonders ist es der Geh. an Dinitrophenol, welches das Wachstum der Pilze

verhindert, es bleibt bei der Imprägnierung hauptsächlich in den äußeren Schichten des Holzes u. schützt somit das Innere vor äußeren Einflüssen, während das NaF mehr in den Kern des Holzes eindringt. (Rev. universelle Mines, Metallurgie, Travaux publics etc. [8] 3. 266—71. 1/5. 1930.)

Gustav Egloff, Hochwertige Antiklopftreibmittel durch Cracken von Tieftemperatur-Kohlenteeren. Bituminöse Kohle ist eines der wichtigsten Ausgangsmaterialien zur Herst. von Antiklopftreibmitteln nicht nur bei Hochtemp.-Dest. (Bzl. usw.), sondern auch bei Tieftemp.-Verkohlung u. durch Cracken. Crackbzn. (ca. 23%) aus Tieftemp.-Teeren hat ein Bzl.-Äquivalent von über 50%. Das erzeugte Heizöl (ca. 15%) eignet sich für Haushaltungsbrenner oder gibt geerackt erhöhte Ausbeute an Bzn., Gas u. Koks. Die beim Cracken entstehenden Phenole (u. Homologen) (ca. 10%) eignen sich zur Herst. von Bakelit u. ähnlichen Prodd. — auch das durch Cracken von Tieftemp.-Teer entstandene Gas u. der Koks sind wertvoll. Resultate über Cracken von Tieftemp.-Teer von Westvirginia, Ohio-Indiana u. Utah werden gegeben u. ein Schema einer entsprechenden Anlage wird abgebildet u. beschrieben. — Die Bedeutung der Tieftemp.-Verkohlung u. des Crackens für die zukünftige Verwendung der Kohle wird erörtert. (Petroleum 25. 573—77. 1929. Chicago, Forschungslab. d. Universal Oil Products Co.)

—, Ersatzstoffe für Motorentreibmittel. Nach einem Vortrage von A. METRAL werden die Möglichkeiten, Motoren mit Gas, Kohlenstaub oder fetten Ölen zu betreiben, besprochen. (Erdöl u. Teor 6. 6. 5/1. 1930.)

BÖRNSTEIN.

Michele Foa, Kurze Bemerkung zur Analyse des Steinkohlenteers, des Bitumens und der Nebenprodukte. Vf. bespricht ausführlich die Methoden der fraktionierten Dest. im Laboratorium, u. der verschiedenen Bestst. des Säuregeh. Ferner beschreibt er die Methoden zur Best. der Penetrabilität, des Tropfpunktes, des Erweichungspunktes u. der Viscosität. (Industria chimica 4. 775—80. Sept. 1929. Aus dem Chem. Lab. d. A.-G. Tedeschi u. Co. Turin. Juni 1929.)

Ir. H. A. J. Pieters, Untersuchung über die Methoden zur Bestimmung des Phenolgehalts von Teerölen. Die folgenden Methoden zur Best. durch Ausschütteln werden beschrieben: 1. 100 cem Teeröl mit 100 cem NaOH (1.15 D.), Ablesung bei 60°. (Niederländ. Eisenbahnen.) 2. 100 cem Teeröl mit 100 cem NaOH (1,15 D.) u. 50 cem Xylol. 3. 100 cem Teeröl mit 50 cem Lauge (30°/<sub>0</sub>) u. 100 cem Bzl., Ablesung bei 60°. (2. u. 3. Centraal Labor. d. Staatsmijnen.) 4. 25 cem Teeröl mit 140 cem NaOH (5°/<sub>0</sub>) u. 25 cem Bzl., Dest. der Gesamtmenge, bis außer Bzl. 3 cem W. übergegangen sind. (A. Lazar in K. Kellers Labor.-Buch für d. Kokerei, S. 85.) 5. Wie 3., aber Teeröl vorher mit CaCl<sub>2</sub> entwässert. Die Ergebnisse der Prüfungen werden wiedergegeben u. krit. erörtert. Folgerung: Für Teeröle mit hohem Geh. an Phenol alle Methoden außer 4. brauchbar, bei niedrigem Geh. bei 2. zu langsame Abscheidung, 3. am günstigsten. 4. Wegen der geringen Ölmenge völlig unbrauchbar, 5. ist nicht günstiger u. gibt abweichende Zahlen. (Het Gas 49. 472—74. 1929. Centraal Labor. der Staatsmijnen.)

E. C. Herthel und F. A. Apgar, Besonderheiten bei der Gumbestimmung im Gasolin. Die Notwendigkeit bei der Best. von Gum, im Crackgasolin zwischen vorhandenem Gum u. potentiellem Gum bzw. der Neigung des Gasolins zur Gumbldg. zu unterscheiden, hat die Vff. veranlaßt, die derzeitigen Verff. zur Gumbest. einer Unters. zu unterziehen. Die katalyt. Wrkg. des Cu u. anderer Metalle, bei dem alten Verf. nach Technical Paper 323 B eine gegebene Menge in einer Cu-Schale einzudampfen, ferner die Einw. des Sonnenlichts auf die Gumbldg. im Gasolin wurden festgestellt u. mit dem Sauerstoffabsorptionsverf. nach Vorhees u. Eisinger verglichen. Es ergab sich, daß dabei das Resultat durch gewisse Sorten von Kautschukstopfen beeinflußt u. die Oxydation durch Ggw. von Feuchtigkeit beschleunigt wird, u. daß die Bestst. nach mehreren Richtungen der Durcharbeit bedürfen. (Oil Gas Journ. 28. Nr. 29. 136—89. 5/12. 1929. New York, Sinclair Refining Co.)

H. Bösenberg, Untersuchungsmethoden für Bitumen. Wiedergabe der Vorschriften für Bitumenunters. aus den Bestst. der American Society for Testing Materials (A. S. T. M.) nebst den davon abweichenden Bestst. in den "Normalforderungen der Zentralstelle für Asphalt- u. Teerforschung". Am Schlusse befindet sich eine genaue Analyse der für den Straßenbau geeigneten Bitumina. (Petroleum 25. 1127—34. 1275. 1929. Düsseldorf.)

James Steward Ford und Frederick Murray, Neu-Seeland, Brikettieren von Brennstoffen. Kohlenstaub wird mit einem Bindemittel wie Melasse oder Teeröl im Verhältnis 1: 20 h. gemischt, in eine plast. M. verwandelt u. in Kugeln oder Briketts gepreßt, worauf diese 10—20 Min. auf 500—700° erhitzt u. danach gekühlt werden. (F. P. 672 249 vom 29/3. 1929, ausg. 24/12. 1929. Neu-Seeländische Prior. 30/11. 1928.)

J. W. H. Ainscow, Lindfield, Australien, Trockene Destillation von Kohle, Ölschiefer u. dgl. Vorr., bestehend aus einem geneigt gelagerten, von außen beheizten Zylinder mit Ein- u. Austrageöffnungen u. Leitungen für Dampf oder Gase, der im Innern eine mit Blättern versehene Rührwelle trägt, die von außen durch ein Getriebe bewegt wird. (E. P. 318 966 vom 2/9. 1929, Auszug veröff. 6/11. 1929. Prior. 13/9. 1928.)

Th. Lichtenberger, Stuttgart, L. Kaiser, Herbe-Ruhr, und F. Meyer, Dresden Gaserzeugung. Steinkohle, Braunkohle, Torf, Ölschiefer, Petroleum oder Petroleumrückstände werden trocken dest. u. vergast, indem man sie in Ggw. von Dampf in einem Bad von geschmolzenem Salz erhitzt. Dabei entsteht Dest.-Gas u. Wassergas. Die Vorr. besteht aus 2 Kammern, die durch eine Öffnung in Verb. stehen. Die eine dient zur Erhitzung der Salzschmelze, in die andere tritt der Brennstoff durch ein senkrechtes Rohr von oben ein, an dem eine Öffnung zum Abzug des Dest.-Gases ist. In die Kammer wird überhitzter Dampf eingeblasen, der mit dem entgasten Brennstoff unter Wassergasbldg. reagiert. Das Wassergas tritt durch eine Öffnung an der Kammer aus. 2 Abbildungen. (E. P. 322 959 vom 20/2. 1929, ausg. 9/1. 1930.) DERSIN.

aus. 2 Abbildungen. (E. P. 322 959 vom 20/2. 1929, ausg. 9/1. 1930.) DERSIN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Erfinder: Gustav Wietzel,
Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zum Vergasen staubförmiger Brennstoffe in Staubgeneratoren zur Gewinnung von Gasen für die NH<sub>3</sub>-Synthese u. für Hydrierungen, dad.
gek., daß die staubförmigen Brennstoffe mit O<sub>2</sub> oder O<sub>2</sub>-Luftgemischen vorgast werden.

— Die bei der Entgasung entstehenden KW-stoffe, wie CH<sub>4</sub>, werden dabei prakt.
völlig zerstört, der CO<sub>2</sub>-Geh. u. die Staubmenge im Gas sind gering. (D. R. P. 458 074
Kl. 24e vom 2/12. 1922, ausg. 17/4. 1930.)

KI. 24e vom 2/12. 1922, ausg. 17/4. 1930.)

Power Gas Corp. Ltd. und N. E. Rambush, Stockton-on-Tees, Wassergasgenerator, bestehend aus einem Generator, einem mit Röhren versehenen Dampfüberhitzer u. einem Abhitzedampferzeuger. Der Röhrenüberhitzer ist mit feuerfesten Platten ausgekleidet. Während der Blaseperiode wird die Wärme der h. Gase in dem Überhitzer gespeichert u. in dem Dampferzeuger verbraucht, während in der Gaseperiode der Dampf durch ein Ventil umgekehrt vom Dampferzeuger durch den Überhitzer in den Generator tritt. (E. P. 324 867 vom 23/4. 1929, ausg. 27/2. 1930.) DERS.

Julius Pintsch Akt.-Ges., Berlin, Verfahren zur Schwelung von Brennstoffen, bei dem die erforderliche Wärme einem durch den Schwelofen u. durch einen Zweikammeroder Mehrkammerregenerator kreisenden Gasstrom aufgeladen wird, dad. gek., daß die Zuteilung des durch die Schwelkohle strömenden Wälzgases gegenüber dem im Regenerator zu verbrennenden Heizgase ohne Zuhilfenahme hohen! Tempp. ausgesetzter Absperrorgane geschieht, indem der Übertritt des Wälzgases in den Schwelschacht durch eine oder mehrere, ein gewisses Druckgefälle erzeugende Öffnungen aus einem Kanal heraus erfolgt, der in an sich bekannter Weise quer durch den Schwelschacht führt, wobei Gas vom wärmeabgebenden zum wärmeaufnehmenden Regenerator unter einem Druck übergeleitet wird, der vermittels des Abgasschiebers des letzteren u. der übrigen, den Gasumlauf bewirkenden, k. liegenden Gebläse u. Ventile passend eingestellt wird. — Mit der Schwelung wird eine Trocknung in der Weise kombiniert, daß auch der Trockenkreis in Parallel- oder Hintereinanderschaltung in den Wälzgaskreis einbezogen wird. Auch können die Abgase des zu beheizenden Regenerators zur Trocknung herangezogen werden. (D. R. P. 495 255 Kl. 10a vom 16/6. 1927, ausg. 4/4. 1930.)

Trocknungs-, Verschwelungs- und Vergasungs-G. m. b. H., München, Verfahren zum Abscheiden von Koks oder Halbkoks aus Schwelgasen, dad. gek., daß das Gemisch von Schwelgas u. schwebenden Schwelgutteilchen durch einen Spalt geführt wird, von dessen Begrenzungswänden die eine gegenüber der anderen eine rasche fortlaufende, z. B. kreisende Bewegung ausführt, derart, daß dem Gasstrom eine fortschreitende Bewegung u. gleichzeitig den auszuscheidenden Stoffteilen eine zusätzliche Seitenbewegung erteilt wird, die sie gegen die relativ ruhende Spaltwand treibt. — Hierdurch sammeln sich, während das Gemisch im gleichmäßigen Fortschreiten bleibt, die ausscheidenden Teilchen an der Festwand u. können längs dieser Wand durch be-

sondere Stutzen abgeführt werden, während die gereinigten Gase längs der beweglichen Wand abströmen. (D. R. P. 494 580 Kl. 26 d vom 15/2. 1927, ausg. 26/3. 1930.) DERS.

I. Szarvasy Budapest, Veredelung von Holzkohle, Koks u. dgl., dad. gek., daß man bei der Zers.-Temp. von Methan, Methan oder dieses enthaltende Gase durch den glühenden Stoff (Holzkohle, Koks) leitet. Der durch die Zers. des Methans entstandene C setzt sich in die Poren des Kokses, erhöht dadurch den C-Geh. sowie die D. u. vermindert gleichzeitig den Aschegeh. des Rohkokses. (Ung. P. 96239 vom 26/2. 1927, ausg. 2/11. 1929.)

G. König.

M. Mc Guinness, London, Destruktive Hydrierung von Brennstoffen. Zur Druckhydrierung dient eine Vorr., die aus 4 ineinander liegenden Druckkesseln besteht, die unter verschiedenen, nach außen geringer werdenden Drucken stehen. Zwischen dem innersten u. dem nächsten Kessel ist eine wärmeisolierende Schicht aus Asbest, Öl u. dgl. Die Zuführung des zu hydrierenden KW-stofföles u. des H. erfolgt durch Rohre, die Heizung wird elektr. durch einen Heizkörper bewirkt. (E. P. 324 692 vom 2/10. 1928, ausg. 27/2. 1930.)

Compagnie Internationale pour la Fabrikation des Essences et Petroles, Frankreich, Katalytische Hydrierung und Spaltung schwerer Kohlenwasserstoffe. Die Hydrierapp. sind in Batterien so hinter den Reinigern angeordnet, daß sie abwechselnd in Tätigkeit treten oder zwecks Regenerierung ausgeschaltet werden können. (F. P. 35 057 vom 11/1. 1928, ausg. 3/12. 1929. Zus. zu F. P. 659672; C. 1929. II. 519 [E. P. 302683].)

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Druckhydrierung von Kohlen, Teeren, Mineralölen u. dgl. Die Hydrierungsprodd. sollen mit Lösungsmm., besonders fl.  $SO_2$ , in  $H_2$ -reiche u.  $H_2$ -arme Anteile zerlegt werden, von denen die ersteren als Brenn- u. Dieselöle u. die letzteren als nichtklopfende Motorbrennstoffe dienen. Durch Hydrierung dieses Anteiles, gegebenenfalls zusammen mit Mineralölrückständen, erhält man wertvolle Benzine. Beispiel: Mittelöl aus Columbia, das keine verwertbare Leuchtölfraktion enthält, gibt durch katalyt. Druckhydrierung in fl. Phase ein Prod., das zu  $20-25^{\circ}/_{0}$  aus Bzn. u. zu  $70-80^{\circ}/_{0}$  aus Rohleuchtöl besteht. Das durch Dest. abgetrennte Rohleuchtöl wird mit fl.  $SO_2$  zerlegt u. ergibt  $60^{\circ}/_{0}$  eines guten Leuchtöles u.  $20-25^{\circ}/_{0}$  KW-stoffe, die reich an aromat. KW-stoffen sind. Setzt man diese dem ursprünglichen Öl bei der Druckhydrierung zu, so erhält man Benzine mit erhöhter Klopffestigkeit. — 3 weitere Beispiele. (F. P. 673 824 vom 22/4. 1929, ausg. 20/1. 1930. D. Prior. 26/4. 1928.)

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Druckhydrierung von Kohlen, Teeren, Mineralölen in mehreren Stufen, gegebenenfalls in Ggw. von Katalysatoren. Beim Übertritt der dampfförmigen Hydrierungsprodd. von einer Stufe zur anderen sollen schädliche Bestandteile, wie Pech, Asphalt, hochsdd. Phenole u. dgl. durch Überleiten über feste Absorptionsmittel, wie aktive Kohle oder SiO<sub>2</sub>, entfernt werden. Man kann auch Dephlegmatoren zwecks Kondensation hochsdd. Anteile zwischen die Drucköfen schalten oder mit absorbierenden Fll. waschen. Durch die Entfernung der Stoffe soll das Unwirksamwerden der Katalysatoren, die Kohleabscheidung u. die CH<sub>4</sub>-Bldg. vermieden werden. Beispiel: Man behandelt in einem senkrechten Ofen unter 200 at. Druck bei 420° einen Braunkohlenteer mit 60—70°/<sub>0</sub> > 350° sdd. Anteilen. Die erhaltenen Prodd. werden bei der gleichen Temp. mit H<sub>2</sub> in Dampfform über einen MoZn-Katalysator, dann bei 460° über einen MoO<sub>3</sub>-CrO<sub>3</sub>-Katalysator geleitet. Man erhält ein Prod. mit 80—90°/<sub>0</sub> Bzn., das nur gesätt. Verbb. enthält. Der MoZn-Katalysator kann auch durch akt. Kohle ersetzt werden, er macht die hochmolekularen Anteile für den folgenden Katalysator unschädlich. 2 weitere Beispiele. (F. P. 665 921 vom 15/12. 1928, ausg. 25/9. 1929. D. Prior. 17/12. 1927.)

15/12. 1928, ausg. 25/9. 1929. D. Prior. 17/12. 1927.)

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Druckhydrierung von Kohlen, Teeren, Mineralölen u. dgl. Das im Kreislauf umgepumpte Hydriergas wird nach Kondensation fl. KW-stoffe u. Herauswaschen des CH<sub>4</sub> bei gleichem oder erhöhtem Druck u. bei erhöhter Temp. mit H<sub>2</sub>S-bindenden Mitteln behandelt, bis die Konz. des H<sub>2</sub>S < 0,3 Vol.-% beträgt. Man verwendet z. B. feste Massen, wie sie in der Gasreinigung bekannt sind, oder W. oder organ. Fll., besonders Teeröle, Mineralöle, Cyclohexan, Hydronaphthaline, Pentanol, Butanol, CCl<sub>1</sub>, CHCl<sub>2</sub>, Bzl., Chlorbenzol, Mittelöle der Druckhydrierung von Kohlen u. dgl. Man kann auch mehrere Absorptionsmittel nacheinander verwenden u. H<sub>2</sub>S-bindende Stoffe, wie Alkalien, NH<sub>3</sub>, Fe(OH)<sub>3</sub>-Suspensionen u. dgl. zusetzen, die nach Gebrauch regeneriert werden. Der H<sub>2</sub>S wird durch Entspannung aus den Lösungsmm. ausgetrieben. Beispiel: Das bei der Druckhydrierung

XII. 2.

von Braunkohle bei  $450^{\circ}$  in Ggw. eines Cr-Mo-Katalysators nach Kondensation der KW-stoffe erhaltene Abgas enthält  $0.5 \text{ Vol.-}^{\circ}/_{0} H_{2}S$  u.  $2.5^{\circ}/_{0} CO_{2}$ . Es wird ohne Druckentspannung in einem Turm mit einem von  $200-300^{\circ}$  sd. Mittelöl mit Br-Zahl 0.22 gewaschen. Der Geh. an  $H_{2}S$  beträgt danach nur noch  $0.1^{\circ}/_{0}$ . (F. P. 668 668 vom 30/1. 1929, ausg. 5/11. 1929. D. Prior. 3/2. 1928.)

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Erzeugung von Wassergas in kontinuierlichem Betriebe aus körnigen Brennstoffen. Die die Vergasung bewirkenden Gase werden so eingeblasen, daß die ganze Brennstoffbeschickung in wirbelnder Bewegung erhalten wird. Die zur Wassergasbldg. nötige Wärme wird durch hocherhitzte, aus feuerfesten Steinen bestehende Heizkörper zugeführt, die im Brennstoffbett angeordnet u. von innen mit Gas beheizt werden. Gleichzeitig verwendet man überhitzten W.-Dampf. Ein derartiger Generator liefert bei rund 50 qm beheizter Oberfläche etwa 4000 cbm Wassergas je Stde. (F. P. 669 788 vom 18/2. 1929, ausg. 20/11. 1929. D. Prior. 21/2. 1928. E. P. 310 686 vom 29/5. 1928, ausg. 23/5. 1929.) DERSIN.

Julius Pintsch Akt.-Ges., Berlin, Verfahren zur stetigen Erzeugung von Wassergas aus feuchtem Brennstoff, bei welchem die Wärme dem Wassergasprozeß durch Regeneration von Wälzgas zugeführt wird, dad. gek., daß zum Zwecke der Trocknung u. Schwelung des Brennstoffes dieser in einen oder mehrere, z. B. zwei h., aus dem Wassergaserzeuger kommende Gasströme eingeführt u. das Gas, sowie der Brennstoff nach dem Trocknen in an die Gasströme angeschlossene Zyklonen wieder getrennt u. die Gasströme zum Teil als Wälzgas dem Wassergaserzeuger unter Ausnutzung ihres Dampfgehaltes zugeführt werden. — Zwecks richtiger Bemessung des Dampfgehaltes wird der Wälzgasstrom durch Kühler geführt. Der Brennstoff wird nacheinander durch mehrere parallel geschaltete h. Gasströme dem Erzeuger zugeführt, um für die fortschreitende Trocknung u. Schwelung geeignete Tempp. zu schaffen. (D. R. P. 494 532 Kl. 24e vom 29/10. 1927, ausg. 25/3. 1930.)

Dessauer Vertikal-Ofengesellschaft m. b. H., Berlin-Wilmersdorf, Verfahren zur Gewinnung eines Mischgases aus Destillationsgasen und Wassergas bei Öfen zur Erzeugung von Gas und Koks unter Mitbenutzung von minderwertigem Brennstoff nach Pat. 487 975 dad. gek., daß die von außen beheizte Kammer oder Retorte mit mehreren Schichten Kohle u. darüberliegenden Schichten aus dem minderwertigen Brennstoff beschickt wird, wobei in jede Kohleschicht Wasserdampf eingeführt wird, nachdem die darüber liegende Füllung aus dem minderwertigen Brennstoff in Rotglut gekommen ist. — Durch die Dampfzufuhr in mehreren Höhenlagen wird erreicht, daß dieser sich über den doppelten oder vielfachen Querschnitt der Kammer oder Retorte verbreitet als bei Einführung lediglich am unteren Ende der Retorte. (D. R. P. 496 747 Kl. 26a vom 3/12. 1927, ausg. 25/4. 1930. Zus. zu D. R. P. 487 975; C. 1930. I. 1254.) DERSIN.

Seth B. Hunt, New York, übert. von: Robert M. Isham, Oklahoma, V. St. A., Gewinnung von Olefinen aus Ölgas. Man leitet das Gas zuerst durch Alkyl-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, bei niedriger Temp., dann durch ein Gemisch von konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Alkyl-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei niedriger Temp. u. vervollständigt die Absorption durch Durchleiten durch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> von 93,2°/<sub>0</sub> bei hoher Temp. Amylen, Hexylen, Heptylen u. Butylen werden von Butyl-, Propyloder Isopropyl-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. aromat. Sulfonsäuren wie Bzl. oder Toluolsulfosäure bei 20° gelöst. Propylen u. die noch vorhandenen höheren Homologen des C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> werden mit einom Gemisch der Alkylsäuren u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 30° u. C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 80—90° absorbiert. Dabei kann man unter Druck bis 100 Pfund je Quadratzoll arbeiten. (A. P. 1729 782 vom 3/1. 1922, ausg. 1/10. 1929.)

Petroleum Conversion Corp., New York, übert. von: Charles P. Tolman, Kew Gardens, Cracken. Als Heizquelle dient Hg-Dampf, der in die Crackkammer oben eintritt u. unten kondensiert zum Hg-Kochgefäß zurückfließt. Das Öl wird eingesprüht u. in der Kammer umgepumpt. Die Dämpfe werden gekühlt u. scheiden noch Hg in einer Kammer ab. (A. P. 1733143 vom 22/11. 1924, ausg. 29/10. 1929.)

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Cracken von Ölen. In einer emaillierten Dest.-Blase streichen die Dest.-Dämpfe über ein Heizelement, das aus mittels Heizgasen auf 700° geheizten Ni-Cr-Röhren oder aus elektr. geheiztem C, Siliciumcarbid oder Graphit besteht. C-Abscheidung auf den Heizrohren kann durch period. Einblasen von Luft oder H<sub>2</sub> verhindert werden. Der auf 100° gehaltene Dephlegmator läßt unvollständig zers. Bestandteile zurückfließen. (E. P. 294 557 vom 21/4. 1927, ausg. 23/8. 1928.)

R. E. Wilson, Chicago, und R. J. Dearborn, New York, Cracken von Kohlenwasserstoffölen. Das Öl läuft durch eine Crackschlange u. tritt dann in 2 Verdampfer, die mit einer Destillierkolonne verbunden sind, aus der die leicht sd. KW-stoffe zu einer Kondensier- u. Sammelvorr. übertreten. An die erste Kolonne ist eine zweite, unter Vakuum stehende, durch Druckreduzierventile angeschlossen, in die mittlere Fraktionen der 1. Kolonne, Rückstände von dem Verdampfer u. im Kondensator der 1. Kolonne vorgewärmtes Rohöl eingeleitet werden. Das Rückstandsöl der 1. Kolonne wird durch eine Leitung in die Mitte der Crackschlange zurückgeleitet, während das aus der 2. Kolonne abgezogene Rückstandsöl zum Anfang der Crackschlange geführt wird. (E. P. 318 991 vom 1/7. 1929, Auszug veröff. 6/11. 1929. Prior. 15/9. DERSIN.

Áltantic Refining Co., Philadelphia, übert. von: William F. Stroud jr., New Jersey, und Richard B. Chillas, Philadelphia, V. St. A., Fraktionierte Destillation von Mineralölen u. dgl. Das Rohöl wird, gegebenenfalls nachdem es mit den mittleren Destillatfraktionen zum Wärmeaustausch gebracht u. in einem Röhrenerhitzer aufgeheizt worden ist, seitlich unten in eine Fraktionierkolonne eingeleitet. Die von den Zwischenböden der Fraktionierkolonne abgenommenen u. gekühlten Fraktionen werden mit Hilfe von Pumpen auf höhere Zwischenböden zurückgeführt, so daß eine größere Menge Öl fraktioniert werden kann, ohne daß die Geschwindigkeit der Öldämpfe in der Kolonne steigt. (A. P. 1744 421 vom 17/12. 1928, ausg. 21/1. 1930.) Johow.

Standard Oil Development Co., Delaware, übert. von: James Simpson, Linden, Reinigen von Petroleumdestillaten. "Saures" Crackdestillat wird mit 1% Na-Plumbitlsg. oder "Doktor-Lsg." behandelt. Eine gebundenen S enthaltende Naphtha wird dann mit 5% dieser gebrauchten Na-Plumbitlsg. behandelt, wodurch der S, der durch gewöhnliche Doctor solution nicht angegriffen wird, entfernt wird. (A. P. 1718713 vom 30/1. 1924, ausg. 25/6. 1929.)

Standard Oil Development Co., Delaware, übert. von: Louis Link und Maurice B. Amis, Baton Rouge, Entschwefeln von Kohlenwasserstoffen. Rohöl wird mit einer zum Reinigen von Crackdestst. schon gebrauchten Alkalileg. durch ein langes enges Mischrohr gepumpt, das aus mehreren Kammern besteht. Die Fll. werden gezwungen, die Scheidewände der Kammern durch eingesetzte kurze, mit Löchern versehene Rohre zu passieren, so daß gute Mischung bewirkt wird. Aus dem Absetzgefäß wird die Lauge zu neuer Verwendung abgezogen. (A. P. 1718714 vom 9/12.1925, ausg. 25/6.1929.)

KINDERMANN.

Standard Oil Co., Whiting, übert. von: Elmer H. Payne, Wood River, Raffinieren von Kohlenwasserstoffen und Regenerieren des Filters. In ein senkrechtes, mit Fullererde gefülltes Filtergefäß wird das Öl oben eingeführt u. unten abgezogen. Nach Verbrauch der Filtermasse wird mit Naphtha gewaschen, dann von oben Dampf eingeblasen u. gleichzeitig indirekt durch Dampf geheizt. Dann wird das Gefäß am Boden von außen beheizt u. am Boden Luft eingeblasen, wodurch bei 305—650° die organ. Stoffe verbrennen. Schließlich wird mit Luft u. W. indirekt gekühlt. (A. P. 1716 974 vom 17/6. 1925, ausg. 11/6. 1929.)

Chemische Fabrik Libenia G. m. b. H., Prag, Verfahren zur Geruchsverbesserung von Kohlenwasserstoffen durch Einw. des elektr. Stromes u. unter Verwendung von Katalysatoren, dad. gek., daß das Ausgangsmaterial in fl. Form der Einw. eines unterbrochenen elektr. Gleichstroms bei erhöhter Temp. ausgesetzt wird, wobei die sich entwickelnden Dämpfe in Anwesenheit von Luft über Katalysatoren geleitet werden. — Das Verf. dient besonders zur Behandlung von Gemischen von Bzn. oder Petroleum mit Terpen-KW-stoffen. Als Katalysatoren eignen sich H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Ferrocyankalium, Aldehyde aromat. u. aliphat. Natur. Beispiel: 160 kg Bzn., 1 kg Petroleum u. 4 kg Terpentinöl werden in einem mit Dampfmantel versehenen Kessel unter Einpressen von Luft auf 1/2 at Druck auf 60° erhitzt u. dabei mit einem unterbrochenen Gleichstrom von 9 Amp. bei 520 V. u. 15000 Unterbrechungen je Sekunde mittels zweier eingetauchter Elektroden behandelt. Die entwickelten Dämpfe durchströmen 2 Behälter, die mit Kieselgur gefüllt sind, die einmal mit einem Gemisch von Benzaldehyd u. Acetaldehyd u. zum andern mit einer Lsg. von K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> in verd. HCl + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getränkt ist. (D. R. P. 495 271 Kl. 23b vom 11/9. 1927, ausg. 4/4. 1930.) DERS.

Sinclair Oil & Gas Co., Tulsa (Oklahoma), übert. von: Harold B. Bernard, Tulsa, Gewinnung von Gasolin durch Absorptionsmittel aus Erdgas. In einem Absorber fließt k. Absorptionsmittel unter Druck den Gasen entgegen. Die mit Gasolin beladene Fl. fließt zur Dest.-Blase, der Dampf oder Gas zugesetzt werden können. Die

Dämpfe aus der Blase werden in den unteren, der Rückstand in den oberen Teil einer Kolonne mit Dephlegmator entspannt. Das aus der unten beheizten Kolonne fließende Absorptionsmittel wärmt in einem Wärmeaustauscher die kalte Absorberfl. vor u. fließt über einen Kühler dem Absorber wieder zu. Ein Teil der k. mit Gasolin beladenen Absorberfl. fließt direkt zum Dephlegmator. (A. P. 1713 323 vom 8/5. 1924, ausg. 14/5. 1929.)

KINDERMANN.

Standard Oil Development Co., Delaware, übert. von: Warren K. Lewis, Newton, Gewinnung von Gasolin aus Gasen. Die h. Gase (Erdgas, Dest.-Endgase) treten unter 5—14 at unten in eine Kolonne ein, deren oberer Teil durch eine Kühlschlange gekühlt wird. Es kann auch oben eine Absorptionsfl. (Naphtha) aufgegeben werden. (A. P. 1730 152 vom 3/2. 1923, ausg. 1/10. 1929.)

KINDERMANN.

Richard Dumpel, Niederländisch-Indien, Verfahren zum kontinuierlichen Schmelzen von Bitumen, dad. gek., daß man mittels der aus dem schon geschmolzenen Bitumen entweichenden Dämpfe das noch zu schmelzende verflüssigt. Die Vorr. zur Durchführung des Verf. besteht im wesentlichen aus einem fahrbaren Kessel, der mit einem kaminartigen Rohr verschen ist, in dem auf einem Rost das zu schmelzende Bitumen ruht u. durch das Rohr in den Kessel fließt. Der Kessel wird in üblicher Weise beheizt. (F. P. 669 249 vom 6/2. 1929, ausg. 13/11. 1929. Holl. Prior. 15/2. 1928.) Sarre.

Standard Oil Development Co., Delaware, übert. von: August Holmes, Newark, Herstellung von weißem Vaselin. Geschmolzenes Rohvaselin wird mit 100—150% rauchender  $H_2SO_4$  (20% SO<sub>3</sub>) bei Tempp. bis 170% gerührt, wodurch unter SO<sub>2</sub>-Entw. die Verunreinigungen zu festen unl. Stoffen oxydiert werden. Durch Waschen im Gegenstrom mit Naphtha oder Benzol als Lösungsm. für das Vaselin (Petrolatum) werden grobe Harz- u. Kohlestücke abgetrennt. Weiter wird die Lsg. in einer Reihe von Absitzgefäßen im Gegenstrom mit neuen Mengen Lösungsm. behandelt u. die Kohle abgeführt. Die Lsg. passiert eine Filterpresse, wird in einer Dest.-Kolonne in Lösungsm. u. Vaselin zerlegt, letzteres durch ein geheiztes Filter mit Bleicherden gereinigt. (A. P. 1733 597 vom 27/10. 1925, ausg. 29/10. 1929.)

Standard Oil Co., übert. von: Frederick W. Sullivan jr., Whiting, Indiana, Herstellung von Tauchwachs. Paraffinwachs wird mit 0,05—0,5% β-Naphthol, Pyrogallol, Diphenylamin, Gallussäure, Hydrochinon oder p-Phenylendiamin oder mit aromat., diesen Stoffen gleichwertigen Verbb. vermischt. Durch den Zusatz dieser Verbb. zu dem Wachs wird die sonst auftretende stark saure Rk. des geschmolzenen Wachses verhindert. (A. P. 1752 933 vom 17/2. 1928, ausg. 1/4. 1930.) RICHTER.

R. T. Vanderbilt Co., New York, übert. von: Walter W. Evans, New Rochelle. Herstellung von Ölkompositionen. Animal. u. vegetabil. Fetten oder Ölen bzw. KW-stoff-haltigen Ölen, insbesondere Mineralölen, werden geringe Mengen von Alkylendiaryloder Äthylendiphenyldiaminen, insbesondere Athylendiparatolyldiamin, zugesetzt. Hierdurch wird ein Zersetzen der Öle u. Fette u. ein Verlust ihrer Schmierfähigkeit verhindert. (A. PP. 1752 945, 1752 946 vom 23/9. 1927, ausg. 1/4. 1930.) RICHTER.

I. G. Farbenindustrie Akt. Ges., Frankfurt a. M., Herstellung von Schmierölen. Die mit fl. SO<sub>2</sub> aus Rohpetroleum erhaltenen Extrakte werden mit Olefinen oder
solche enthaltenden Gasen, z. B. Ölgas oder Crackgas in Ggw. von FeCl<sub>3</sub>, ZnCl<sub>2</sub>, AlCl<sub>3</sub>
u. dgl. als Katalysatoren behandelt. Man erhitzt z. B. Edeleanuextrakt mit C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>
oder Propylen u. AlCl<sub>3</sub> bei gewöhnlichem oder erhöhtem Druck. Das erhaltene viscose
Öl wird mit W. gewaschen u. im Vakuum dest. Man erhält ein farbloses Schmieröl
u. einen harzigen Rückstand. (E. P. 316 274 vom 26/7. 1929, Auszug veröff. 18/9.
1929. Prior. 26/7. 1928.)

Standard Development Co., New York, übert. von: Arman E. Becker, Elizabeth, New Yersey, Herstellung eines Schmiermittels, darin bestehend, daß man KW-stoff-haltigen Schmierölen weniger als ½% Seife, insbesondere Alkaliseife, zusetzt u. die Mischung auf über 350° F., jedoch nicht über den Kp. des Öles erhitzt. (Can. P. 274 785 vom 15/3. 1926, ausg. 18/10. 1927.)

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Erfinder: Karl Marx, Dessau, Heizöle, bestehend aus den Aryläthern der Naphthole oder den Diaryläthern der Dioxybenzole, bzw. ihren Mischungen. — Stoffe, wie 1-Naphthylphenyläther mit Kp. 349,5°, 2-Naphthylphenyläther mit Kp. 335,5°, der Hydrochinondiphenyläther mit Kp. 378° zeigen den Vorteil eines hohen Kp., ohne Metalle anzugreifen, so daß sie im Betriebe von Heizbädern oder Dampfkraftanlagen besonders geeignet sind. (D. R. P. 496 079 Kl 23b vom 6/12. 1928, ausg. 11/4. 1930.)

Georg Klose, Asphalt und Asphaltmaschinen im Straßenbau. Berlin: Allgemeiner Industrie-Verlag 1930. (437 S.) 8°. Lw. M. 15.—.

### XX. Schieß- und Sprengstoffe; Zündwaren.

Michele Giua, Die rauchlosen Pulver. Sohr ausführliche Arbeit über Zus., Herst., Technologie u. chem. Analyse der rauchlosen Pulver. (Industria chimica 6. 1157—60. Dez. 1929.)

WEISS.

Ettore Vernazza, Über die Möglichkeit einer Schnellbestimmung der Explosionskraft (Brisanz) von Minensprengstoffen. Vf. hat einen App. konstruiert, vermöge dessen es möglich sein soll, die Brisanz von Sprengmitteln u. den dazu verwendeten Rohstoffen schnell u. zuverlässig zu bestimmen. Die Messungen sollen die Bestst. im Trauzlschen Block ergänzen. Geprüft wurde der App. bisher für Nitrocellulose, Nitroglycerin, Gelatine; die Verss. sind aber noch nicht abgeschlossen. (Industria chimica 6. 1144 bis 1148. Dez. 1929. Orbetello, Dynamitlab.)

R. F. Thyll és Társa, Budafok (Ungarn), Behandeln von Cellulose und -estern nach dem Nitrieren, dad. gek., daß man das Kochen in rotierenden Kochtrommeln bei höherem Druck (3 Atm.) mit direktem Dampf ausführt. Nach vorliegendem Verf. wird die bisher gebräuchliche Kochzeit von 15 Stdn. auf 2—3 Stdn. herabgedrückt. (Zeichnung.) (Ung. P. 98 220 vom 16/10. 1928, ausg. 15/8. 1929.) G. König.

Dynamit-Akt.-Ges., vormals Alfred Nobel & Co., Hamburg, Köln a. Rh. (Erfinder: Arnold Schmid, Krümmel a. E.), Verfahren und Vorrichtung zum Waschen von Nitroglycerin und ähnlichen Estern. 1. Verf. zur kontinuierlichen Waschung u. Entsäuerung von Nitroglycerin, Nitroglykol oder ähnlichen Estern unter Anwendung von Preßluft u. Soda o. dgl., dad. gek., daß die durch die Preßluft hervorgerufene Emulsion durch in das Waschgefäß eingebaute Siebplatten längere Zeit aufrechterhalten wird. u. daß durch die gleichen Siebplatten die Vermischung des ganzen Gefäßinhaltes verhindert wird. — 2. dad. gek., daß in das Waschgefäß mehrere Siebplatten eingebaut sind, durch die das Öl-Soda-Luftgemisch von unten nach oben strömt. (D. R. P. 491 843 Kl. 78 e vom 6/2. 1927, ausg. 14/2. 1930.)

Militär-technische Verwaltung für die Versorgung der Roten Armee, U. S. S. R., Ladungen für Sprengpatronen, Artilleriegeschosse, Flugzeugbomben u. dgl. Die Ladung befindet sich in einer Metallhülse, in welcher zwecks Erhöhung der Brisanzwrkg. ein konusartiger Leerraum derart angeordnet ist, daß die Explosionswellen der Grundladung u. des Detonators sich in diesem Leerraum kreuzen. (Russ. P. 7449 vom 21/7. 1924, ausg. 31/1. 1929.)

K. Lill, Budapest, Streichhölzer, dad. gek., daß man das dem Streichholzkopf entgegengesetzte Ende bis zu einer gewünschten Länge mit feuerbeständigen Stoffen imprägniert. (Ung. P. 96 024 vom 19/1. 1928, ausg. 2/11. 1929.) G. KÖNIG.

Konrad Schaffler, Wich, Elektrischer Glühzünder mit einer aus einem Celluloidrohr bestehenden Verzögerung, dessen Hohlraum eine die Verbrennung des Celluloids
fördernde Füllung enthält, dad. gek., daß als Füllung ein Sauerstoffträger, wie Kaliumpermanganat, verwendet wird. (D. R. P. 458 956 Kl. 78 e vom 17/10. 1925, ausg.
19/11. 1929.)

August Brandt, Ballenstedt, Harz und Thüringer Wattenfabrik Gebr. Weinrich Akt.-Ges., Worbis, Thür., Feuerwerkskörper und Verfahren zu ihrer Herstellung unter Verwendung von Nitrocellulose mit Metallpulvern bzw. farbgebenden Salzen, dad. gek., daß die Metallpulver zusammen mit den farbgebenden Salzen zur Anwendung kommen. (D. R. P. 487 295 Kl. 78 d vom 5/1. 1926, ausg. 10/12. 1929. Zus. zu D. R. P. 457 852; C. 1928. I. 2559.)

### XXI. Leder; Gerbstoffe.

Madge Kaye, Das Konservieren der Häute mit Sole und Salz. Die Bedingungen des Konservierens der Häute mit Salzlsgg. oder festem Salz sind noch nicht genügend bestimmt, so daß sich gewisse Fehler am Fertigprod. einstellen, die sich nach EITNER (Gerber 1909. 283. 299) u. a. auf unreines oder falsch denaturiertes Salz, auf Bakterienwrkg. vor u. während des Salzens, auf ungenügendes Salzen oder teilweises Eintrocknen zurückführen lassen. Auch die post-mortem-Veränderungen, die unmittelbar nach dem Tode des Tieres einsetzen, u. die Diffusionsgeschwindigkeit des Salzes oder der

Sole in die Haut sind nach Unterss. von Mc LAUGHLIN (C. 1922. IV. 724. 811. 1923. IV. 429) ausschlaggebende Faktoren. Gute Konservierung erfordert einwandfreies Rohmaterial, wirksame Konservierungsmittel, als welches sich NaCl vollkommen bewährt, u. Verhütung schädlicher Einflüsse beim Salzen. - Vf. untersucht nun den Einfluß der post-mortem-Veränderungen, der Konservierungsmethoden u. der Denaturierungsmittel (Tabelle der in Europa gesetzlich vorgeschriebenen) auf den Zustand der Häute, indem er dieselben nach verschiedenen Zeitintervallen zwischen dem Tode des Tieres u. dem beginnenden Salzen ( $^1/_4$ , 5, 11, 32, 52 Stdn. u. 8 Tage) in Salz-lsgg. verschiedener Konzz. ( $10^9/_0$ ,  $15^9/_0$ ,  $20^9/_0$ ,  $23^9/_0$ ,  $27^9/_0$ ,  $33^9/_0$  = gesätt. Lsg.) u. mit festem Salz jeweils verschieden lange (1, 2, 8 Tage u. 3 Monate) bei Tempp. von 20—22° u. 30°, u. unter Zusatz verschiedener farbloser u. farbiger Denaturierungsmittel (NaHF<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, NaHSO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. MgCl<sub>2</sub>; CuSO<sub>4</sub> u. K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) behandelt. Als wesentlichste Ergebnisse seiner makroskop. u. mikroskop. Unterss. findet Vf.: Verd. Salzlsgg. (10-20% ig.) sind auch bei Arbeitstempp. von 20-220 ungenügend für eine gute Konservierung, da sie weder Bakterienwachstum noch Autolyse zu verhindern vermögen; nahezu gesätt. Lsgg. (27—33% jeig.) sind vorzuziehen. Für höhere Arbeitstempp. (30°) sind gesätt. Lsgg. unbedingt erforderlich. Will man mit festem Salz konservieren, so ist ein vorausgehendes Behandeln der Häute mit gesätt. Lsg. vorteilhaft, weil sie das Eindringen des Salzes in alle Teile der Haut sicher gewährleistet u. teilweisem Schrumpfen vorbeugt. Waren die Häute vor dem Salzen in gutem Zustande (sehr kurzes Zeitintervall zwischen dem Tod u. beginnendem Salzprozeß), so behalten sie auch nach dreimonatigem Verweilen im Salz ihren anfänglich frischen Zustand; bei größeren Zeitintervallen jedoch können schon eingetretene Schäden (Fäulnis usw.) nicht mehr rückgängig gemacht werden. Von den genannten Denaturierungsmitteln erweisen sich allgemein die farbigen als weniger günstig; insonderheit erzeugt CuSO4, das in Italien oft benutzt wird, bleibende Flecken. NaHF2 u. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> erhöhen das Konservierungsvermögen des Salzes oder der Sole. — Vf. beschreibt noch an Hand mkr. Aufnahmen einige Schäden, die durch unwirksames Konservieren an den Häuten hervorgerufen werden. (Journ. Soc. chem. Ind. 48. T 141-48. 1929.)

R. Faraday Innes, Die Schwefelsäure in vegetabilisch gegerbtem Leder. Zur Klärung der Frage, ob die beim Lagern oftmals erst allmählich eintretenden Beschädigungen an vegetabil, gegerbten Ledern im Zusammenhang stehen mit der Frage der Wrkg. der H2SO4, untersucht Vf. mittels seiner C. 1928. II. 1519 beschriebenen Methode den H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Geh. der Haut im Verlauf der eigentlichen Gerbung u. stellt fest, daß beim Eindringen des Gerbstoffes die in der ungegerbten Haut noch vorhandene H2SO4 durch den Gerbstoff verdrängt wird. Die daraus folgende Vermutung, daß ungegerbte Hautpartien mehr hydrolysierbare  $\rm H_2SO_4$  enthalten als gegerbte, bestätigt Vf. dadurch, daß er den  $\rm H_2SO_4$ -Geh. im Innern nicht ganz durchgegerbter Häuto höher findet als in deren Außenseiten (durch wss. Extraktionen dünnster Längsspalte u. Ermittlung von deren pH auf colorimetr. Wege mit Methylorange). Das Verdrängeh der H2SO4 durch Gerbstoffe ist nach weiteren Unterss. des Vf. an Kastanien-, Myrobalanenu. Mimosaextrakten auf in den Gerbmaterialien befindliche Stoffe (organ. oder anorgan. Basen) zurückzuführen, die ihrerseits die  $\rm H_2SO_4$  zu neutralisieren vermögen. — Die  $\rm H_2SO_4$  kann im Leder vorhanden sein einmal als gebundene, nicht hydrolysierbare (Salzbldg. mit anorgan. oder starken organ. Basen oder Esterbldg. mit Phenolverbb.), sodann als gebundene, aber hydrolysierbare (Salzbldg. mit dem Kollagen oder schwachen organ. Basen) u. schließlich als freie Säure. Die beiden letzteren Existenzmöglichkeiten treten im Leder nur auf, wenn H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> oder H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in den Endstadien der Fabrikation zur Anwendung kommen. — Weitere Verss. zeigen, im Zusammenhang mit dem obigen, daß die Anwendung von H2SO4 in den ersten Stadien der Rohfellbehandlung, keine zu hohe Konz., zu lange Einw. oder zu hohe Badtemp. vorausgesetzt, vollkommen ungefährlich u. für die fraglichen Beschädigungen nicht verantwortlich zu machen ist. Wieweit hingegen die H2SO, im fertigen Leder schädigend wirken kann, scheint mit der Natur des angewandten Gerbstoffs irgendwie zusammenzuhängen, worüber noch Unterss, angestellt werden sollen. (Journ. Soc. chem. Ind. 48. T 149-52. 1929. Labor. of the British Leather Manufacturers Res. Assoc.)

Winnifred Bertha Pleass, Eine Untersuchung der für die Bestimmung des p<sub>H</sub>-Wertes von Gerbstoff- und Ascherbrühen angewandten Methoden. Die verschiedenen Methoden zur Best. des p<sub>H</sub>-Wertes ergeben keineswegs in allen Fällen übereinstimmende Resultate, sind daher nicht für die verschiedenen Arten von Lsgg. gleicherweise an-

wendbar. Durch Vergleiche mehrerer gebräuchlicher Methoden untereinander an verschiedenen Lsgg. stellt Vf. fest, daß 1. die colorimetr. Capillarmethode bei Gerbstofflsgg. befriedigende Resultate liefert (Fehler innerhalb 0,2 pH), für Äscherbrühen jedoch nicht anwendbar ist in Ermangelung eines geeigneten Indicators. Bei stark farbigen Gerbstofflsgg. wird ähnlich wie beim Komparator durch Kompensation verfahren. — 2. Die elektrometr. Methode mittels der Wasserstoffelektrode gibt nur für Gerbstofflsgg. von geringerer Dichte als D. = 1,06 brauchbare Werte. Sind Sulfide oder Sulfite in der Lsg. vorhanden, so versagt die Methode auch dann, wenn der Sulfidbzw. Sulfitgeh. der Lsg. größer ist als 0,0016°/<sub>0</sub> bzw. 0,05°/<sub>0</sub>. — 3. Die Methode mit der Chinhydronelektrode erwies sich in allen Fällen der untersuchten Gerbstofflsgg. als sehr unzuverlässig. — 4. Die elektrometr. Methode, die auf der Messung der Potential-differenz zwischen der zu untersuchenden Lsg. u. einer Standardlsg. bekannter H-Ionenkonz. beruht (Kalomelelektroden u. dünne Glasmembran nach Kerrider, C. 1926. I. 443), ergab sowohl für Gerbstofflsgg. wie auch für Äscherbrühen innerhalb eines pH-Bereiches von 1—13 die sichersten Resultate, wobei keinerlei Beeinflussung der Genauigkeit durch Sulfide oder Sulfite zu beobachten war. (Journ. Soc. chem. Ind. 48. T 152—56. 1929.)

### XXII. Leim; Gelatine; Klebmittel usw.

E. Pallas, Die Anwendung und Bearbeitung von Leim in der holzbearbeitenden Industrie. Angaben über die Leimsorten des Handels, deren Wert u. Prüfung, sowie die zweckmäßige u. richtige Behandlung beim Leimungsvorgange. (Chem.-Techn. Rdsch. 45. 247—50. 18/3. 1930. Berlin-Britz.)

Ernst Goebel, Standardmethode zur Bewertung von Leim. (Vgl. C. 1930. I. 2676.) Vf. ist der Ansicht, daß die von Spitzer (C. 1930. I. 2675) vorgeschlagene Viscositätsbestimmung der Leime in 17,75% bei 30% nur bei den geringwertigen Hautleimen (Knochenleime werden sowieso bei 30% gemessen) möglich ist, da diese Temp. in das Gebiet der E. der guten Hautleime fällt, resp. in das Gebiet der Umwandlung der Solin die Gelform. Beschreibung der Ausführung von Viscositätsmessungen, nach Spindelung in besonderen Dewargefäßen u. Spindeln. (Kunstdünger- u. Leim-Ind. 27. 120—21. 5/5. 1930.)

Hans Mendel, Die Messung der Gallertfestigkeit von Leim- und Gelatinegallerten. (Vorschläge zu ihrer Vereinheitlichung). In der Praxis wird die Gallertfestigkeit ohne besondere App. nach der Fingertestmethode beurteilt. Diese subjektive Beurteilung wird bei den mechan. Gallerttesten vermieden. Theoret. Erörterungen über den Elastizitätsmodul der Dehnung, Torsion u. Scherung. Beschreibung der techn. Gallertmesser von Greiner, Bloom-Gelometer, Cooper-App. u. einer neuen deutschen Konstruktion von Goebel. Durchführung der Berechnung von Ed in den einzelnen App. u. Angabe der dazu nötigen Formeln. (Kunstdünger- u. Leim-Ind. 27. 121—23. 5/5. 1930.)

Wilhelm Leibrock, Heidelberg, und August Klee, Plankstadt, Baden, Verfahren zur Herstellung haltbarer Verleimungen mittels Eiweißkörper, dad. gek., daß die Eiweißkörper in feiner Verteilung bei Ggw. von W. u. bei erhöhter Temp. zur Anwendung gelangen, u. zwar entweder ohne weitere Zusätze oder mit Zusatzmitteln von solcher Art u. Menge, daß dadurch keine Lsg. der Eiweißkörper eintreten kann. — Z. B. mahlt man Casein oder Blutalbumin in wss. Aufschlämmung in einer Kolloidmühle feinstens oder auch trocken u. rührt das Pulver dann mit W. an. Die wss. Suspension wird darauf auf Holz aufgetragen u. die Verb. unter Druck u. Hitze vorgenommen. Gerbende Substanzen, wie  $CH_2O$ , ferner Stärke- u. Harzprodd., Konservierungs- u. Füllmittel können zugesetzt werden. (D. R. P. 477 783 Kl. 22i vom 25/12. 1925, ausg. 17/6. 1929.) Sarre.

Wolff & Co., Walsrode, und R. Weingand, Bomlitz, Klebemittel zum Vereinigen von mit Überzügen versehenen Körpern, dad. gek., daß sie klebende Eigg. sowohl für die Überzüge, wie die Grundkörper, u. außerdem quellende Eigg. für die Überzüge besitzen. — Z. B. besteht ein Klebemittel für mit Nitrocellulose überzogene Viscosefilme aus Gunmi arabicum, Zucker u. Acetaldehyd, ein solehes für mit Celluloseacetat überzogene Viscosefilme aus Gelatine, Glycerin u. Aceton. An Stelle von Acetaldehyd oder Aceton kann Milch. oder Essigsäure verwendet werden. (E. P. 316 574 vom 3/7. 1929, ausg. 29/8. 1929. Prior. 31/7. 1928.)

Certain-Teed Products Corp., übert. von: Harry F. Gardner, Buffalo, V. St. A., Klebmittel, bestehend aus einer Mischung von 1 Gallone Wasserglas (41° Bé), 1,8 Pfd. faserigem Talk (Agalit) u. 1/4 Gallone einer wss. Lsg. von NaCl (200 Bé). Es dient besonders zur Herst. von Pappe. (A. P. 1751988 vom 31/3. 1922, ausg. 25/3. 1930.) SARRE.

Philip Schidrowitz, London, England und James B. Crockett, Cambridge, Massachusetts, V. St. A., Herstellung einer Caseinlösung. 50 g Casein werden mit 220 ccm W. einige Stdn. stehen gelassen, hierauf etwa 6 ccm NH<sub>3</sub>-Lsg. zugesetzt, die M. am W.-Bad auf 60-80° orwärmt u. vor dem Abkühlen 1-3 ccm Piperidin zugesetzt. Die erhaltene M. bleibt auch in der Kälte fl.; sie kann als Klebmittel, als Dispergierungsmittel, zum Netzen von Pulvern, die Kautschuk zugesetzt werden sollen, Verwendung finden. (A. P. 1754651 vom 8/12. 1928, ausg. 15/4. 1930.) ALTPETER.

General Electric Co., Ltd., London, übert. von: Patent Treuhand Ges. für Elektrische Glühlampen, Kitte aus Kunstharz für elektr. Lampen. Um das Loslösen der Glasgefäße aus den Fassungen bei Einw. von Dämpfen zu verhindern, wird den Kitten aus Kunstharz mit einem Kondensationsmittel, wie Hexamethylentetramin oder Ca-Phenolat, 2-3% trocknendes Öl, wie Holzöl oder Leinöl, zugesetzt. (E. P. 316 866 vom 5/7. 1929, Auszug veröff. 25/9. 1929. Prior. 4/8. 1928.)

SARRE.

#### XXIII. Tinte: Wichse: Bohnermassen usw.

H. Aldous Bromley und L. W. Causer, Die potentiometrische Bestimmung der Acidität in Schreibtinten. Es werden zur Best. der Acidität in Tinte mittels der Chinhydronelektrode zu der Arbeit von Bromley u. Waele (vgl. C. 1927. I. 1108) einige ergänzende Bemerkungen gemacht. (Analyst 55. 277-79. April 1930.) WINKELMANN.

Shinjiro Horii, Tokio, Japan, Schablonenbogen, bestehend aus dünnem Japanpapier, das mit einem farbundurchlässigen Überzug versehen ist. (A. P. 1753 204

vom 4/8. 1927, ausg. 8/4. 1930.)

GROTE.
Shinjiro Horii, Tokio, Japan, Schablonenbogen. Ein Faserstoff ist mit einer M. aus einer Lsg. von Celluloseestern in Mischung mit einem Weichmachungsmittel u. fein verteiltem  $Al(OH)_3$  oder Al-Tannat überzogen. (A. P. 1753 205 vom 31/12.

1927, ausg. 8/4. 1930.)

GROTE.

GROTE.

GROTE.

GROTE.

On Schablonenblättern. (A. P. 1749 241 vom 3/5. 1928, ausg. 4/3. 1930. E. Prior. 22/7. 1927. — C. 1929. II. 248 [D. R. P. 475 052].) GROTE.

Potter, Boardman & Co., Ltd., Manchester, und P. Hamilton, Glasgow, Pausleinwand. Zur Erhöhung der Durchsichtigkeit behandelt man die in der üblichen Weise mit Ölstärke oder Wachsstärke hergestellte Pausleinwand mit Öl, nach dem Entfernen des überschüssigen Öles mit flüchtigen Lösungsmm. wind das Gewebe poliert. (E. P. 320 071 vom 3/7. 1928, ausg. 31/10. 1929.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M, Herstellung von Schreibstiften und Siegellack durch Auflösen eines Celluloseäthers oder -esters einer Säure mit wenigstens 7 C-Atomen, wie Fettsäuren, Harzsäuren oder Naphthensäuren, in einer Fettsäure oder in einem Fett oder in einem bei gewöhnlicher Temp. festen aliphat. KW-stoff bei erhöhter Temp. unter Zusatz eines Farbstoffes oder eines Pigments u. durch nachträgliches Formen der M. — Z. B. wird Celluloselaurat in Stearinsäure gel. u. ein Farbstoff zugesetzt - oder Athylcellulose wird in einem Gemisch von Stearinsäure u. Ceresin gel. u. dann wird Carnaubawachs u. ein fettlöslicher Azofarbstoff zu-

gesetzt. (E. P. 325 014 vom 8/9. 1928, ausg 6/3. 1930.) M. F. MÜLLER.
Felix Pfeffer, New York, übert. von: Josef Talalay und Wilhelm Holzberg,
Berlin, Festes Reinigungsmittel für Stahlstempel, Schreibmaschinentypen etc., bestehend aus einem indifferenten Mineralpulver, Kautschuk, Faktis, einem schweren mineral. Füllmittel u. Mineralöl. Als Beispiel ist folgende Zusammensetzung angegeben: 12,65 Teile Kautschuk mit hohem Harzgeh., 12,9 Teile brauner Faktis, 23,6 Teile Kreide, 18,6 Teile Schwerspat, 3 Teile Kaolin, 2,1 Teile Marmorpulver, 13,9 Teile Lithopon, 1,45 Teile Kalk, 0,85 Teile Ultramarinblau, 7,05 Teile Mineralöl. Es sind außerdem noch andere Zusammensetzungen angegeben. (A. P. 1735 480 vom M. F. MÜLLER. 18/8. 1925, ausg. 12/11. 1929.)

N. Balog, Budapest, Reinigungsmittel für Gegenstände aus Holz, Metall, Glas, Stein, Porzellan u. dgl., bestehend aus gleichen Teilen calc. Na2SO4, (NH4)2CO3, gelöschtem CaO, MgCO<sub>3</sub>, Kleesalz u. Dolomitpulver in feinster Verteilung. (**Ung. P.** 96 267 vom 8/3. 1928, ausg. 2/11. 1929.) G. KÖNIG.

Carl Ebel, Die Fabrikation von Schuhereme und Bohnerwachs. Halle: W. Knapp 1930. (VII, 168 S.) gr. 8°. = Monographien über chemisch-techn. Fabrikationsmethoden. Bd. 45. nn. M. 12.50; geb. nn. M. 14.20.

### XXIV. Photographie.

- A. P. H. Trivelli, Punktkonzentrationstheorie und Krystallbauspannung. Im Anschluß an einige histor. Feststellungen teilt Vf. mit, daß seine jetzige Auffassung von der Natur des latenten Bildes in Übereinstimmung mit den Anschauungen Weigerts die ist, daß das reine Silberhalbid nicht lichtempfindlich ist. Nur die Annahme, daß eine Spannung oder Deformation im Krystallgitter eine notwendige Vorbedingung für das Auftreten einer photochem. Zers. ist, macht die mkr. Beobachtungen der Zers. der Silberhalogenidkrystalle verständlich. (Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. 28. 41—42. Mai 1930. Rochester, N. Y.) Leszynski.
- Frank E. E. Germann und Dzu-Kun Shen, Photographische Untersuchungen. II. Die Rolle der Sensibilisatoren in der Photographie und das latente Bild. (I. vgl. C. 1929. II. 685.) Durch chem. "Sensibilisatoren" können die normalerweise bis zu  $17^{0}/_{0}$  entwickelbaren AgJ-Emulsionen (vgl. l. c.) eine  $100^{0}/_{0}$ ig. Entwickelbarkeit erlangen. Solche Sensibilisatoren sind: Pyrogallol, Hydrochinon, Metol, Amidol, Glycin u. NaHSO2, während NaNO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> u. Acetonsemicarbazon weniger wirksam sind. Vff. schlagen vor, die Ausdrücke, Sensibilisatoren bzw. Desensibilisatoren für solche Stoffe zu benutzen, die die Entwickelbarkeit beeinflussen, dagegen Stoffe, die die Empfindlichkeit beeinflussen, mit Beschleuniger ("accelerators") bzw. Verzögerer ("retarders") zu bezeichnen. Vff. führen die Wrkg. der Sensibilisatoren auf Verhinderung bzw. Verzögerung der Umkehr zurück. Solarisierte Körner der AgJ-Schicht zeigen das gleiche Verh. wie unbelichtete. Solarisierte Platten zeigen nach Behandlung mit einem der genannten Sensibilisatoren charakterist. Kurven, die mit denen der unbelichteten sensibilisierten Platten übereinstimmen. Chromsäure wirkt sowohl auf die Empfindlichkeit (speed), als auch auf die Entwickelbarkeit, von denen nur die erstgenannte durch die Sensibilisatoren wiederhergestellt wird. Auf Grund der TRIVELLISchen Hypothese (C. 1928. I. 1831) entwickeln Vff. die folgenden Vorstellungen zur Deutung ihrer Befunde: Die Empfindlichkeitszentren bestehen aus Ag-Keimen u. einer Komplexverb. des Sensibilisators, die als Jodacceptor wirkt. Dieser Komplex ermöglicht die Entw. Die Empfindlichkeit ist durch die Größe der Ag-Keime bedingt u. bleibt unbeeinflußt vom Sensibilisator. Der Sensibilisatorkomplex wird im Licht zers., u. hierdurch kommt die Umkehr zustande. - Die Sensibilisatoren wirken nicht opt. sensibilisierend. Die Unempfindlichkeit der AgJ-Emulsionen ist nicht auf eine antagonist. Strahlenwrkg. (Herscheleffekt) zurückzuführen. (Journ. physical Chem. 33. 1583-92. Okt. 1929. Colorado, Univ., Dep. of Chem.) LESZYNSKI.
- E. R. Bullock, Über die spontane Verstärkung des latenten Bildes zwischen Exposition und Entwicklung. Während ein extrem hoher Feuchtigkeitsgeh. der Schicht die Empfindlichkeit herabsetzt u. ebenso wie ein extrem geringer Feuchtigkeitsgeh. die Entw.-Geschwindigkeit verringert, ist die spontane Verstärkung des latenten Bildes zwischen Exposition u. Entw. vom Feuchtigkeitsgeh. unabhängig. Dieser Effekt ist so klein, daß er nur bei Unterss. von höchster Präzision zu berücksichtigen ist. (Science Ind. photographiques [2] 1. 124—28. 169—72. Mai 1930. Rochester, Forsch.-Lab. d. Kodak Co., Comm. No. 425.)
- —, Haltbare Verstärkung mit Sublimat. Soll das mit Sublimat verstärkte Negativ lange haltbar sein, so ist zum Schwärzen nicht NH<sub>4</sub>OH zu verwenden, sondern Sulfit oder Entwickler. Wenn mit Sulfit geschwärzt wird, empfiehlt Vf., der Sublimatlsg. 5% KBr zuzusetzen. Von den Entwicklern bewährt sich am besten Eisenoxalat. (Rev. Française Photographie 11. 138—40. 1/5. 1930.)
- F. R. Newens und F. J. Tritton, Das Negativverfahren im Dreifarbenprozeβ. Die Absorptionskurven der verwendeten Filter brauchen für prakt. Zwecke die drei Teilgebiete des Spektrums nicht scharf zu trennen, sondern können einander überschneiden. Die charakterist. Kurven der Teilnegative sollen ident. sein, daher dürfen nicht eine blau-, eine grün- u. eine rotempfindliche Platte verwendet werden, sondern für alle

3 die gleiche panchromat. Platte. Der Umstand, daß bei verschiedenfarbigem Licht dieselbe Platte verschiedene charakterist. Kurven gibt, muß durch Entw. ausgeglichen werden. (Brit. Journ. Photography 77. Nr. 3652. Suppl. 19—20. 2/5. 1930.) LEISTNER.

-, Farbstoffe und Pigmente für Dreifarbenverfahren. Es werden die Vorzüge u. Nachteile verschiedener Farbstoffe u. Dreifarbenverff. erörtert. (Brit. Journ. Photo-

graphy 77. Nr. 3652. Suppl. 17—18. 2/5. 1930.)

H. Cuisinier, Die Resinobromotypie. Das Verf. erfordert als Matrize ein Diapositiv. Von diesem wird eine Bromsilberkopie hergestellt u. mit dem üblichen Bromöldruck-Bleicher gebleicht. Danach läßt man zu einem gut ausgeprägten Relief quellen u. pudert mit einem harzigen Pulver ein. Das Verf. läßt weitgehende Beeinflussung der Tonwerte zu. (Rev. Française Photographie 11. 117—18. 15/4. 1930.) LEISTNER.

B. D. Varma, Photographischer Druck mit Indigosol O 4B. Indigosol O 4B läßt sich wegen seiner Lichtempfindlichkeit zur Erzeugung von photographischen Drucken verwenden. Es wird die Vorbereitung der Ware u. die Entw. des Bildes kurz besprochen. (Indian Textile Journ. 39. 400. 1929. Bradford, Lucknow.) Brauns. Lloyd A. Jones und Otto Sandvik, Photographische Eigenschaften des Film-

materials für Tonaufzeichnungen. (Kinotechnik 12. 216-21. 247-50. 5/5. 1930. Rochester, Forsch.-Lab. d. Kodak Co., Comm. No. 414.)

Leopold Rado, Berlin, Haltbarmachen von Filmen und photographischen Kopiermaterialien in Verb. mit für sich hergestellten u. mittels Klebstoff auf Unterlagen angebrachten lichtempfindlichen Cellulosehydrathäuten, 1. dad. gek., daß die Weichmachungsmittel der Cellulosehydrathäute nach dem Entweichen des Bildes mittels einer Schicht, bestehend aus Nitrocelluloselack, Celluloidlsg. o. dgl., geschützt werden. — 2. dad. gek., daß als Unterlagen für die Cellulosehydrathäute dünne Metall-, insbesondere Al-Folien, die auf Papier, Gewebe o. dgl. angebracht sein können, verwendet werden. (D. R. P. 497180 Kl. 57b vom 18/10. 1928, ausg. 3/5. 1930.)

GROTE.

Kalle & Co. Akt.-Ges., Biebrich a. Rh. (Erfinder: Maximilian Paul Schmidt und Rudolf Zahn, Biebrich a. Rh.), Herstellung von lichtempfindlichen Schichten, 1. dad. gek., daß man Arylazide in oder auf eine Unterlage bringt. — 2. Herst. von Bildern aus lichtempfindlichen Schichten, dad. gek., daß man die lichtempfindlichen Schichten unter einer Vorlage belichtet u. dann die noch unzers. lichtempfindliche Substanz durch Lösungsmm. entfernt. Beispiel: Man bestreicht Papier mit einer 3°/<sub>0</sub>ig. w. Lsg. des Umsetzungsprod. von *Diazosalicylsäure* mit *Na-Azid*, belichtet unter einem Negativ u. wäscht das entstandene Bild mit W. (D. R. P. 485 298 Kl. 57b vom 4/11. 1928, ausg. 4/4. 1930.) GROTE.

Le Film Ozaphane Société an., Paris, Herstellung von lichtempfindlichen Schichten mittels Diazoverbindungen. (D. R. P. 492 856 Kl. 57b vom 22/2. 1929, ausg. 1/3. 1930. F. Prior. 4/9. 1928. — C. 1930. I. 2204 [F. P. 673 765].)

Emile de Stubner, New York, Amerika, Herstellung photographischer Filme. Auf einen Celluloidfilm wird eine lichtempfindliche Schicht aufgebracht, die folgendermaßen hergestellt wird: Auf eine Celluloseesterschicht, z. B. Nitrocellulose, wird AgJ niedergeschlagen, worauf die Schicht in einem Lösungsm., wie Aceton, gel. wird. So wird eine innige Verb. der lichtempfindlichen Schicht mit dem Celluloidträger erreicht. (A. P. 1752 069 vom 14/3. 1927, ausg. 25/3. 1930.) GROTE.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: W. Lohöfer), Photographischer Film. (Russ. P. 7355 vom 11/9. 1926, veröff. 31/12. 1928. D. Prior. 9/3. 1923. — C. 1925. I. 1156 [D. R. P. 406 614].)

RICHTER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. Hermann (Erfinder: Lummerzheim, Dessau-Ziebigk, und Eduard Schnitzler, Dessau), Versehen photographischer Rohfilme mit sichtbarer kopierfähiger Beschriftung in regelmäßigen Abständen außerhalb der Bildfläche, bestehend aus fortlaufenden Zahlen oder Zeichen, dad. gek., daß die Zahlen oder Zeichen auf die Rückseite des Schichtträgers mit einer Lsg. von Farbstoff in schwerflüchtigen Lösungsmm. aufgedruckt werden. Diese Längennumerierung ist bereits vor der Belichtung u. Entw. sichtbar. (D. R. P. 467780 Kl. 57b vom 17/3. 1927, ausg. 30/10. 1928.) GROTE.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Hermann Lummerzheim, Dessau-Ziebigk, und Eduard Schnitzler, Dessau, Versehen photographischer Rohfilme mit sichtbarer kopierfähiger Beschriftung, 1. dad. gek., daß der Aufdruckleg. Kolloide zugesetzt werden, welche in den zum Polieren des Films verwendeten Fil. nicht l. sind. - 2. dad. gek., daß die l. Farbstoffe der Aufdrucklsg. teilweise oder ganz durch feinverteilte Pigmente ersetzt werden. — Beispiel: 100 Teile einer k. gesätt. Lsg. von Cerasinrot in Glykolacetat werden mit 50 Teilen einer 50/0ig. Lsg. von Acetylcellulose in Glykolacetat vermischt u. zum Bedrucken von Nitrocellulosefilm verwendet. (D. R. P. 468 374 Kl. 57b vom 13/8. 1927, ausg. 12/11. 1928. Zus. zu D. R. P. 467780 vom 17/3. 1927; vorst. Ref.) GROTE.

Frankfurt a. M. (Erfinder: I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.. Lummerzheim, Dessau-Ziebigk, und Eduard Schnitzler, Dessau), Versehen photographischer Rohfilme mit sichtbarer kopierfähiger Beschriftung, dad. gek., daß der Aufdruck mit einer Lsg. eines in den später zum Polieren des Films verwendeten Fll. unl. Kolloids in einem den Farbstoff nicht lösenden Lösungsm. überzogen wird. — Beispiel: Als Überzugslsg, wird eine 1% ig. Lsg. von Benzylcellulose in einem Gemisch von Aceton u. Bzl. verwendet. (D. R. P. 469 193 Kl. 57b vom 14/8. 1927, ausg. 5/12. 1928. Zus. zu D. R. P. 467780 vom 17/3. 1927; ververst. Ref.)

GROTE.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Versehen photographischer Rohfilme mit sichtbarer kopierfähiger Beschriftung. (Schwz. P. 134 969 vom 6/2. 1928, ausg. 1/11. 1929. D. Priorr. 16/3., 12/8. u. 13/8. 1927. — Vorst. Reff.) Grote.

Mimosa Akt.-Ges. und W. Naewiger, Dresden, Photographischer Film mit mehreren lichtempfindlichen Schichten. Ein mit BaSO<sub>4</sub> milehig getrübter Celluloidfilm

wird auf beiden Seiten mit verschieden empfindlichen Emulsionen beschichtet. Ein auf diesen Film kopiertes Bild kann sowohl in der Aufsicht wie in der Durchsicht be-

trachtet werden. (E. P. 316 811 vom 29/9. 1928, ausg. 29/8. 1929.) GROTE. C. Schleußner Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Doppelseitig emulsionierter Röntgenfilm, gek. durch eine Emulsion mit einem Mattierungsmittel. - Durch einen solchen Film soll die mattierte Scheibe, durch die sonst Röntgennegative betrachtet werden müssen u. welche die Betrachtung oft unbequem gestaltet, nicht mehr nötig sein. (D. R. P. 497 227 Kl. 57b vom 22/5. 1927, ausg. 3/5. 1930.)

A. Meursing und E. J. Gratama, Amsterdam, übert. von: Daniel Friedländer, Brüssel, Herstellung eines lichtempfindlichen Papiers. (A. P. 1752 665 vom 7/7. 1927, ausg. 1/4. 1930. D. Prior. 7/7. 1926. — C. 1927. II. 2376 [E. P. 274075].) GROTE. Famous Players-Lasky Corp., New York, übert. von: Roy J. Pomeroy, Los Angeles, Californien, Herstellen photographischer Kombinationsbilder. Auf eine licht-

empfindliche Schicht wird zunächst ein Bild kopiert, entwickelt, gebleicht, das Silber-

einfritaliene Schicht wird zuhächst ein Bild köpiert, einwickeit, gebiecht, das Silberbild in ein Farbstoffbild umgewandelt u. zurückentwickelt, worauf auf die übrigen Teile ein zweites Bild kopiert u. entwickelt, u. schließlich das Ganze fixiert wird. (A. P. 1755 129 vom 14/7. 1926, ausg. 15/4. 1930.)

GROTE.

Famous Players-Lasky Corp., New York, übert. von: Roy J. Pomeroy, Los Angeles, Californien, Herstellen photographischer Kombinationsbilder. Auf eine AgBr-Schicht wird zunächst ein Bild kopiert u. entwickelt, aber nicht fixiert. Dann wird die Oberfläche mit einer ineltsting gefährten Geschicht übergenen wird aus Ag Bild in die Oberfläche mit einer inaktin. gefärbten Caseinschicht überzogen u. das Ag-Bild in ein Farbstoffbild umgewandelt, unter gleichzeitigem Härton des Caseins an den Bildstellen. Nach dem Auswaschen der nicht gehärteten Caseinschicht wird ein zweites Bild kopiert, u. zwar nur auf die vorher nicht belichteten Stellen. Schließlich wird entwickelt, fixiert u. die gehärtete Caseinschicht entfernt. (A. P. 1 755 130 vom 14/7. 1926, ausg. 15/4. 1930.)

F. H. Hausleiter, München, Herstellung eines photographischen Rasters. Ein Film wird mit Bichromatgelatine beschichtet, die durch Belichtung von der Rückseite durch den Träger hindurch an den vom Licht getroffenen Stellen gehärtet wird. Zum Schutz gegen das Eindringen von Chemikalien wird die Schichtoberfläche durch Br-Dämpfe gehärtet, oder es wird über der Schicht eine Membran aus Pb<sub>2</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> oder aus Cu<sub>2</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>, die sich abnehmen läßt, aufgebracht. (E. P. 316 719 vom 23/5. 1928, ausg. 29/8. 1929.) GROTE.

Hans Vogt, Deutschland, Phonogrammträger, bestehend aus einer dünnen Cellulosehaut (z. B. Cellophan), welche die lichtempfindliche Schicht trägt oder mit lichtempfindlichen Stoffen durchtränkt ist. Der Träger ist dauerhaft, billig u. nicht explosiv. (F. P. 677 194 vom 22/6. 1929, ausg. 5/3. 1930. D. Prior. 23/6. 1928.) Gro.

Agfa Ansco Corp., Binghamton, New York, übert. von: Bruno Wendt, Dessau, Desensibilisieren photographischer Schichten. (A. P. 1753 911 vom 28/12. 1928, ausg. 8/4. 1930. D. Prior. 3/2. 1928. — C. 1929. H. 123 [D. R. P. 472 095].) GROTE.

R. Ruth, Schwedt a. Oder, und Aktiebolaget Sveriges Litografiska Tryckerier, Stockholm, Farbenphotographie. (E. P. 285 977 vom 23/11. 1926, ausg. 22/3. 1928. - C. 1928. I. 876 [F. P. 624 989].)

DREWS.

William V. D. Kelley, Jersey, New Jersey, Amerika, Herstellung photographischer Mehrfarbenbilder. Auf die eine Seite eines doppelt beschichteten transparenten Trägers wird ein Teilnegativ kopiert u. nach dem Entwickeln mit Fe-Salzen blau getont. Hierauf wird der Träger mit K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> oder (NH<sub>1</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> neu lichtempfindlich gemacht u. das zweite Teilnegativ wird auf das erste Bild kopiert u. rot gefärbt, während das dritte Teilnegativ auf die Rückseite kopiert u. gelb gefärbt wird. (A. P. 1 753 379 vom 9/11. 1925, ausg. 8/4. 1930.)

Léon Jean Baptiste Didier, Paris, Herstellung durchsichtiger Dreifarbeulichtbilder. (D. R. P. 461 604 Kl. 57b vom 11/11. 1926, ausg. 25/6. 1928. F. Prior. 16/11. 1925. Oe. P. 115 229 vom 9/11. 1926, ausg. 10/12. 1929. F. Prior. 16/11. 1925. F. P. 612 432 vom 16/11. 1925, ausg. 23/10. 1926. — C. 1928. I. 1488 [Schwz. 122 610].)

Emil Eduard Eckardt, Dresden, Mit Hilfe photographischer Aufnahmen gefertigte Negative, bestehend aus einem glasklaren Grundstoff, einer auf diesem befindlichen, in W. l. Zwischenschicht u. einer über der letzteren befindlichen lichtempfindlichen Ag-Schicht, dad gek., daß die Zwischenschicht aus gleichmäßig glattem, optisch trübem, lichtdurchlässigem Stoff besteht, der das Kopieren von Halbtönen noch erlaubt u. die stärksten Kopiertöne soweit abschwächt, daß Durchradierungen noch tiefere Kopiertöne hervorrufen können. — Die lichtdurchlässige Zwischenschicht wird beispielsweise aus Gelatine, Mastix u. ähnlichem mit etwas Stärke- oder Kreidezusatz o. dgl. als Trübungsmittel gewählt. (D. R. P. 483 893 Kl. 57b vom 16/2. 1926, ausg. 13/5. 1930.)

William Heinecke, Chicago, Illinois, Amerika, Herstellung von Negativen für photomechanische und photographische Reproduktion. Von der Druckform wird ein Abdruck auf die lichtempfindliche Schicht gemacht, diese wird entwickelt u. der Aufdruck von ihr entfernt, so daß die unter dem Aufdruck gelegenen Teile, da sie vom Entwickler nicht beeinflußt werden, hell bleiben, während die nicht gedeckt gewesenen entwickelten Teile der Schicht tiefschwarz geworden sind. Es entsteht also von der Druckform das Negativ. Um es haltbar zu machen, kann die Schicht fixiert werden. Der ganze Arbeitsgang kann bei Tageslicht ausgeführt werden. (Schwz. P. 136 070 vom 29/4. 1928, ausg. 16/12. 1929. A. Prior. 6/5. 1927.)

H. Weck, T. Weck und G. van Buggenhoudt, Brüssel, Belgien, Photomechanisches Druckverfahren. Eine Zn-Platte wird mit einer Schicht aus Gelatine, Chromalaun, Wasserglas u. W. überzogen; hierüber wird eine zweite Schicht aus Casein, gehärteter Gelatine u. W. aufgebracht, worauf die Platte mit (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> sensibilisiert, unter einem Rasternegativ belichtet u. mit W. u. Glycerin entwickelt wird. (E. P. 322 007 vom 3/9. 1928, ausg. 19/12. 1929.)

Meisenbach Riffarth & Co. Akt.-Ges., München, Herstellung farbwertrichtiger Negative oder Positive, insbesondere für Flachdruck, wobei z. B. nach einer Halbton-aufnahme ein Rasterpositiv erzeugt u. farbrichtig geätzt wird, dad. gek., daß das Rasterpositiv auf einer Emulsion oder nassen Platte hergestellt, diese mit einer die völlige Eintrocknung verhindernden Lsg., z. B. Glycerin, behandelt, u. anschließend in feuchtem Zustand partiell geätzt wird. — Die Verwendung einer Emulsion oder nassen Platte an Stelle einer Trockenplatte verbilligt das Verf. erheblich gegenüber den bekannten Verff. (D. R. P. 482 395 Kl. 57d vom 24/12. 1927, ausg. 26/9. 1929. Schwz. P. 135 245 vom 25/9. 1928, ausg. 16/11. 1929. D. Prior. 23/12. 1927 u. 27/4. 1928.) Grote.

Keystone Watch Case Corp., Riverside, New Jersey, übert. von: Alex Brooking Davis, Cincinnati, Ohio, *Photomechanisches Atzverfahren*. Eine Unterlage wird mit einer Lsg. von Asphalt in CS<sub>2</sub> überzogen, belichtet, entwickelt u. geätzt. Der Asphalt wird durch Behandlung mit S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> lichtempfindlich gemacht. Entwickelt wird mit einer Mischung von 75°/<sub>0</sub> Terpentin u. 25°/<sub>0</sub> Petroleumbenzin. Die Entw. kann durch reines Petroleumbenzin sofort unterbrochen werden. (A. P. 1751 908 vom 16/12. 1926, ausg. 25/3. 1930.)

Keystone Watch Case Corp., Riverside, New Jersey, übert. von: Alex Brooking Davis, Cincinnati, Ohio, *Photomechanisches Atzverfahren*. Als Ätzgrund wird ein Rk.-Prod. von Schellack u. Gerbstoffen, z. B. Gerbsäure, verwendet, das der alkal. Ätzfl. widersteht. (A. P. 1751 909 vom 28/1. 1927, ausg. 25/3. 1930.) GROTE.